Espectroscopia Raman Princípios e Aplicações

Oswaldo Sala,
Darwin Bassi,
Paulo Sergio Santos,
Yoshiyuki Hase,
Roberto I.M.G Forneris,
Marcia L.A. Temperini,
Yoshio Kawano

PREFÁCIO

A história da ciência é uma parte da história da humanidade que se torna cada vez mais importante, pelas mudanças de rumo que a introdução de novas tecnologias pode imprimir.

A importância da história não é pela sua narração cronológica de acontecimentos, mas pelo seu conteúdo essencial, que determina o presente em função do passado. Sem o passado não haveria o acúmulo de conhecimentos e estaríamos na condição de uma tábua rasa. Todas nações reverenciam os nomes daqueles que "escreveram" sua história, ligando o passado ao presente através desses nomes.

O mesmo ocorre com a história da ciência, e esta é a razão de promovermos esta homenagem em memória ao Prof. Dr. Hans Stammreich, no 15º aniversário de sua morte, cujo nome está ligado não só à introdução da espectroscopia Raman no Brasil mas, principalmente, pelas novas técnicas que desenvolveu neste ramo da espectroscopia e o alto nível de seus trabalhos, que o tornaram internacionalmente conhecido.

A importância de sua obra deve ser julgada não só pelos trabalhos que realizou mas pela continuidade de sua obra através da escola que implantou. Sob este aspecto achamos oportuna esta homenagem quando se comemora, também, o cinquentenário da fundação da Universidade de São Paulo, ocasião propícia para recordar suas tradições e história.

Na ocasião de seu falecimento foi proferida uma conferência, publicada em Ciência e Cultura 21 (1969) 785, contendo uma pequena biografia. Recordaremos aqui alguns desses dados biográficos.

Hans Stammreich nasceu em 16 de julho de 1902 em Remscheid, Alemanha, falecendo em São Paulo em 6 de Março de 1969. Estudou nas Universidades de Heidelberg e de Berlim, recebendo nesta última o título de Doutor em Filosofia, em 1924. Iniciou sua carreira universitária em 1925, na Escola Politécnica de Berlim-Charlottenburg, trabalhando na determinação de microquantidades de ouro, com o Prof. Miethe, e em fotoquímica de processos fotográficos, com o Prof. Lehmann. Em 1933 se transferiu para a França, onde trabalhou com o Prof. Langevin e com o Prof. Fabry. Dedicou-se à construção de instrumentos ópticos, para a espectrofotometria, e de lâmpadas de descarga elétrica em vapores metálicos, obtendo várias patentes.

Veio ao Brasil em 1940, sendo três anos depois contratado pelo Departamento de física da antiga Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. A partir de 1947 se interessou pela espectroscopia Raman. Em 1950, com a colaboração de O. Sala, R. Forneris e A. G. Ayrosa desenvolveu a técnica de excitação com lâmpadas de hélio e introduziu o uso de espectrógrafos com rede de difração na espectroscopia Raman. Das 86 publicações, 56 foram realizadas no Brasil.

Não se pode deixar de mencionar o carinho especial que dedicava aos cursos, fazendo questão do perfeito entrosamento entre ensinamentos teóricos e de laboratório e de demonstrações que ilustravam os pontos fundamentais da aula.

Em 1966 o Laboratório se instalou no Conjunto das Químicas, no campus da Cidade Universitária, por convite do Prof. Simão Mathias, e após a reforma universitária, concretizando uma intenção que o Prof. Stammreich já havia

expressado, o Laboratório passou a fazer parte do Instituto de Química, em 1970.

Julgamos que seria uma justa homenagem ao Prof. Stammreich a realização de um curso sobre espectroscopia Raman, em que participassem alguns de seus antigos colaboradores e também pesquisadores da nova geração proveniente da sua escola.

OSWALDO SALA

São Paulo, 5 de julho de 1984

Sumário

Capítulo 1

A Espectroscopia Raman no Brasil

Oswaldo Sala

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

De modo geral, a espectroscopia é ferramenta primordial na sondagem de níveis de energia de átomos ou moléculas. Em particular, a espectroscopia vibracional faz esta sondagem no que se refere aos níveis energéticos relacionados aos movimentos vibracionais dos núcleos dos átomos que constituem a molécula. O número de vibrações de uma molécula, a descrição destes modos vibracionais e sua atividade na espectroscopia Raman e infravermelho podem ser previstas da simetria da molécula e aplicação da teoria de grupo.

O espectro de absorção no infravermelho é um processo de ressonância, que ocorre quando uma radiação eletromagnética incidente tem uma componente com valor de frequência igual à frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A condição para ocorrer a absorção é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula com este movimento vibracional.

No Raman temos um processo fisicamente diferente, o de espalhamento de luz. Sua atividade depende da variação do momento de dipolo induzido (pelo campo eletromagnético incidente) com a vibração. O processo pode ser visualizado no esquema da fig. 1.0.1.

No espalhamento Raman Stokes um fóton de energia $h\nu_0$ interage com um molécula no estado vibracional fundamental E_1 levando-a a um estado intermediário E_i (não necessariamente um nível energético da molécula) e é espalhado com energia $h(\nu_0 - \nu_v)$, onde ν_v é a frequência vibracional correspondente à transição $E_2 - E_1 = h\nu_v$. Caso o fóton incidente interaja com a molécula no nível vibracional excitado E_2 o fóton espalhado pode, por decaimento do nível intermediário E_i ao estado fundamental E_1, ter energia $h(\nu_0 + \nu_v)$, maior que o fóton incidente, dando origem ao espalhamento Raman anti-Stokes. Se o fóton incidente sofre uma colisão puramente elástica será espalhado com a mesma frequência, originando radiação Rayleigh.

A frequência vibracional é obtida da diferença entre frequência da radiação incidente e a frequência da radiação espalhada; é uma maneira de transpor

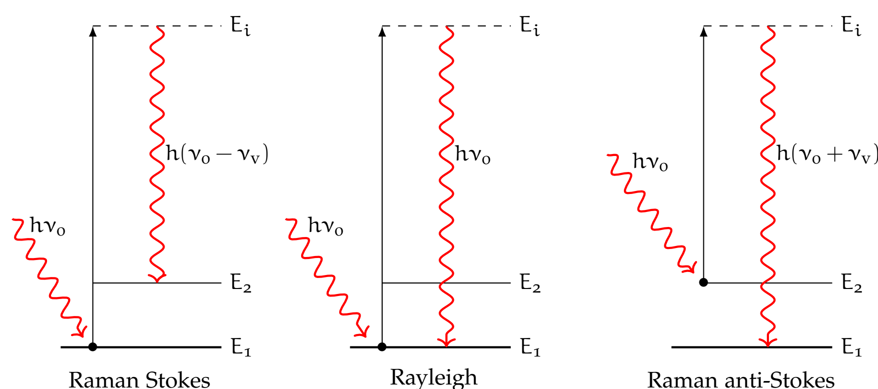


Figura 1.0.1: Espalhamentos Raman Stokes, anti-Stokes e Rayleigh

para a região do visível informações que seriam obtidas na região do infravermelho.

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal [1], em 1923, e descoberto experimentalmente por Raman [2], em 1928. A descoberta despertou, inicialmente, o interesse dos físicos, procurando explicar o mecanismo pelo qual ocorria o efeito. Em 1934 Placzek[3] publicou sua obra fundamental, sobre a teoria do efeito Raman. O objetivo dos trabalhos neste período era simplesmente obter os espectros e em alguns casos atribuir as frequências aos modos vibracionais. Na década de 40 os químicos já usavam a espectroscopia Raman como valiosa ferramenta para obtenção de informações relativas à simetria molecular e à natureza das ligações químicas.

Um passo importante na espectroscopia vibracional foi o desenvolvimento de métodos de cálculo de coordenadas normais, podendo-se citar o trabalho pioneiro de Dennison [4]. A aplicação das propriedades de simetria e da teoria de grupo permitiu que as contribuições de frequências não fossem mais puramente empíricas, mas com base matemática. Foram fundamentais, neste sentido, os trabalhos de Wilson[5], Rosenthal e Murphy[6], Urey e Bradley [7] e Shimanouchi [8].

Por volta de 1950, mais de 40000 compostos passíveis de serem estudados pelas técnicas Raman da época haviam sido examinados e se esboçava uma crise na espectroscopia Raman. A técnica convencional utilizava a radiação de mercúrio, 435,8 nm, para excitação de espectros. Embora fosse uma fonte quase ideal, substâncias coloridas que absorvessem intensamente esta radiação, ou que fossem fotossensíveis não podiam ser investigadas. Outras fontes de luz, como lâmpadas de cádmio, hélio, zinco, tálio e outras, haviam sido tentadas, contudo a intensidade era muito fraca e foram abandonadas.

Estas razões motivaram o Prof. Stammreich a desenvolver lâmpadas de hélio de alta intensidade e de razoável tempo de vida, utilizando as radiações de 587,6 , 667,8 e 706,5 nm. Com o uso de filtros primários e secundários adequados e de espectrógrafos de grande abertura luminosa foram obtidos espectros de ótima qualidade de substâncias extremamente fotossensíveis, como os íons $Co(CO_4)^-$ e $Fe(CO_4)^-$, ou fortemente coloridas, como por exemplo o bromo. Nesta época foi criada uma infraestrutura que permitia a construção completa das fontes de excitação e dos próprios espectrógrafos, nas oficinas

do laboratório.

Essas técnicas colocaram o Laboratório numa posição de vanguarda na espectroscopia Raman, sendo por muitos anos o único com possibilidade de estudar compostos coloridos ou fotossensíveis.

Na figura 1 está esquematizado o arranjo experimental que era utilizado.

Entre o grande número de trabalhos publicados usando está técnica podemos mencionar, como exemplos:

As carbonilas de metais e seus derivados [9, 10, 11] onde foram resolvidos problemas de estrutura e de ligações.

A determinação da estrutura do íon octacianomolíbdato em solução aquosa [12].

Entre compostos coloridos o bromo [13, 14], o íon dicromato [15] e o íon monofluorocromato.

Os íons poli-haletos (ICl_2^-, ICl_4^-, $BrCl_2^-$ e Br_3^-) [17], que apresentam grande interesse sob o ponto de vista de ligação química.

Os espectros Raman de moléculas diatômicas de halogêneos e inter-halogêneos [18] mostraram, no estado líquido e em solução, forte interação entre espécies moleculares idênticas ou entre soluto-solvente.

O último trabalho realizado pelo Prof. Stammreich foi o estudo do íon pentacianoniquelato [19], para o qual foi proposta a estrutura de bipirâmide trigonal (D_{3h}) modificando conclusão de outros autores que sugeriam estrutura de pirâmide tetragonal (C_{4V}), a partir de espectros obtidos no infravermelho.

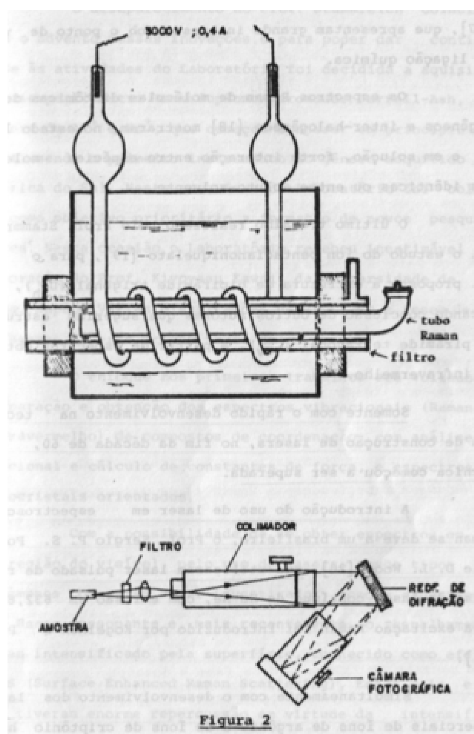


Figura 1.0.2: Espectrômetro construído pelo Prof. Stammreich e *col*.

Somente com o rápido desenvolvimento na tecnologia de construção de lasers, no fim da década de 60, esta começou a ser superada.

A introdução do uso de laser em espectroscopia Raman se deve a um brasileiro, o Prof. Sergio P. S. Porto, e de D. L. Wood [20], que utilizaram laser pulsado de rubi. O uso de laser contínuo de He-Ne, com emissão de 632,8 nm, para excitação Raman foi introduzido por Kogelnik e Porto [21].

Simultaneamente com o desenvolvimento dos lasers comerciais de íons de argônio e de íons de criptônio houve o desenvolvimento dos espectrômetros Raman, com duplo (e triplo) monocromador, permitindo o registro fotoelétrico de bandas extremamente próximas à banda de radiação excitante.

O desaparecimento do Prof. Stammreich coincidiu com o advento dessas inovações e para poder dar continuidade às atividades do Laboratório foi decidida a aquisição de um espectrômetro Raman duplocromador, Jarrell-Ash,

com lasers de Ar^{+}e Kr^{+}, que começou a operar em princípio de 1971, sendo o primeiro instrumento do gênero adquirido na América do Sul. Nesta nova fase do Laboratório foi colocada como objetivo prioritário a formação de novos pesquisadores. Nesta ocasião o Laboratório recebeu inestimável colaboração do Prof. Kiyoyasu Kawai, da Universidade de Toyama, Japão. Várias dissertações de mestrado e teses de doutoramento tiveram origem nesta época.

O enfoque nos primeiros trabalhos era voltado à preparação e obtenção dos espectros vibracionais (Raman e infravermelho) de compostos de coordenação, com análise vibracional e cálculo de constantes de força, e espectros monocristais orientados.

Com a possibilidade de se obter espectros em toda a região do visível, pelo uso de lasers, novos tipos de fenômenos começaram a ser investigados, como a espectroscopia Raman ressonante e, mais recentemente, o espalhamento SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). Esses dois efeitos tiveram enorme repercussão em virtude da intensificação produzida nos espectros Raman e pelo mecanismo que dá origem a estes efeitos. Ambos efeitos tem sido investigados neste laboratório.

O efeito Raman ressonante é observado quando a frequência da radiação utilizada para excitar o espectro se situa numa banda eletrônica intensa. A intensificação Raman é uma consequência do acoplamento entre níveis vibracionais e eletrônicos.

O efeito SERS é observado em moléculas absorvidas em superfícies metálicas, e seu mecanismo ainda não foi completamente elucidada. Estes dois efeitos serão vistos com mais detalhes em outro capítulo.

Vários pesquisadores formados no Laboratório iniciado pelo Prof. Stammreich se encontram em outros centros de pesquisa no país, trabalhando no campo de espectroscopia vibracional ligado a problemas de interesse químico.

De nosso conhecimento, no momento só existem dois laboratórios no Brasil, em institutos de química, trabalhando em espectroscopia Raman, o da Universidade de São Paulo e o da Universidade Estadual de Campinas. Contudo há vários institutos de física se dedicando à espectroscopia Raman, desenvolvendo excelentes trabalhos, como o da Universidade Estadual de Campinas, no campo do estado sólido, efeitos não lineares, efeitos de superfície, efeitos de alta pressão em transições de fase e dosagem automatizada de carbohidratos, o da Universidade Federal de Pernambuco e o da Universidade de São Paulo.

Referências Bibliográficas

[1] SMEKAL, Adolf. Zur quantentheorie der dispersion. Naturwissenschaften, v. 11, n. 43, p. 873-875, 1923. 1

[2] RAMAN, Chandrasekhara Venkata. A new radiation. 1928. 1

[3] PLACZEK, George. Handbuch der Radiologie. VI, Leipzig I, v. 932, 1934. 1

[4] DENNISON, David M. The infrared spectra of polyatomic molecules part I. Reviews of Modern Physics, v. 3, n. 2, p. 280, 1931. 1

[5] WILSON JR, E. Bright. The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule. Physical Review, v. 45, n. 10, p. 706, 1934. 1

[6] ROSENTHAL, J. E. & MURPHY, G. M. Rev. Mod. Phys., 8 (1936) 317. 1

[7] UREY, Harold C.; BRADLEY JR, Charles A. The vibrations of pentatonic tetrahedral molecules. Physical review, v. 38, n. 11, p. 1969, 1931. 1

[8] SHIMANOUCHI, T. J. Chem Phys., 17(1949) 245. 1

[9] STAMMREICH, H.; SALA, Oswaldo; TAVARES, Yara. Raman spectrum and structure of iron pentacarbonyl. The Journal of Chemical Physics, v. 30, n. 3, p. 856-857, 1959. 1

[10] STAMMREICH, H. et al. Raman Spectra of Metal Carbonyl Compounds. II. Raman Spectra, Structure, and Force Constants of Cobalt and Iron Tetracarbonylate Anions. The Journal of Chemical Physics, v. 32, n. 5, p. 1482-1487, 1960. 1

[11] STAMMREICH, H. et al. Raman spectra of metal carbonyl compounds. IV. Raman spectra and structure of cadmium and mercury cobalt carbonyl. The Journal of Chemical Physics, v. 35, n. 6, p. 2175-2179, 1961. 1

[12] STAMMREICH, H. t; SALA, Oswaldo. Ramanspektrum und Struktur des Ions $[Mo(CN)_8]^{4-}$. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, v. 64, n. 5, p. 741-746, 1960. 1

[13] STAMMREICH, H. The Raman Spectrum of Bromine. Physical Review, v. 78, n. 1, p. 79, 1950. 1

[14] STAMMREICH, H.; FORNERIS, Roberto. The Raman frequency of liquid bromine. The Journal of Chemical Physics, v. 22, n. 9, p. 1624-1624, 1954. 1

[15] STAMMREICH, H. et al. The vibrational spectrum of the dichromate ion. Spectrochimica Acta, v. 13, n. 3, p. 192-196, 1958. 1

[16] STAMMREICH, H.; SALA, Oswaldo; BASSI, D. Vibrational spectrum and normal co-ordinate analysis of the monofluorochromate ion. Spectrochimica Acta, v. 19, n. 3, p. 593-599, 1963.

[17] PERSON, Willis B. et al. Infrared and Raman Spectra, Force Constants, and the Structures of Some Polyhalide Ions: ICl2−, ICl4−, BrCl2−, and Br3−. The Journal of Chemical Physics, v. 35, n. 3, p. 908-914, 1961. 1

[18] STAMMREICH, H.; FORNERIS, Roberto; TAVARES, Yara. High-resolution Raman spectroscopy in the red and near infrared—II: Vibrational frequencies and molecular interactions of halogens and diatomic interhalogens. Spectrochimica Acta, v. 17, n. 11, p. 1173-1184, 1961. 1

[19] SPRAGG, R. A.; STAMMREICH, H.; KAWANO, Y. The structure of the pentacyanonickelate (ii) ion in aqueous solution: the raman spectrum in the cyanide stretching region. Journal of Molecular Structure, v. 5, n. 5, p. 359-362, 1970. 1

[20] S. P. S. Porto and D. L. Wood, "Ruby Optical Maser as a Raman Source," J. Opt. Soc. Am. 52, 251-252 (1962) 1

[21] KOGELNIK, H.; PORTO, S. P. S. Continuous helium–neon red laser as a Raman source. JOSA, v. 53, n. 12, p. 1446-1447, 1963.

1

Capítulo 2

Teoria Geral da Espectroscopia Raman

Darwin Bassi

Departamento de Física do Instituto Tecnológico da Aeronáutica

2.1 Níveis de energia moleculares

Um estudo completo da energia interna de uma molécula (excluindo-se fenômenos nucleares e de spin) deve levar em conta três fatores:

a) Energia eletrônica - que resulta da distribuição dos elétrons na molécula e suas interações com os núcleos atômicos. Essas energias obedecem regras de quantização definidas por um número quântico n.

b) Energia vibracional - que tem origem nos movimentos dos átomos dentro da molécula, como um conjunto de osciladores acoplados. Aqui também os elétrons são responsáveis pelo armazenamento de energia, pois as ligações entre átomos são determinadas pela distribuição eletrônica. A quantização da energia vibracional é definida pelo número quântico v.

c) Energia Rotacional - no caso em que à molécula é permitido um movimento de rotação, o que ocorre particularmente nos gases, deve ser considerada a energia correspondente a esse movimento, que também é quantizada e definida por um número quântico J.

Então a energia total de uma molécula pode ser representada por:
$E(n, v, J)$

Os níveis de energia obtidos a partir dessa expressão são razoavelmente simples para moléculas diatômicas. Entretanto, podem se tornar extremamente complicados para moléculas de maior número de átomos. Neste último caso vários números quânticos devem ser considerados. Por exemplo: para cada frequência de vibração normal da molécula haverá uma sequência de

	λ (—m)	ν (Hz)	hν (eV)
transição eletrônica	0,500	$6,0 \times 10^{14}$	2,48
transição vibracional	10	$3,0 \times 10^{13}$	0,12
transição rotacional	1000	$3,0 \times 10^{11}$	0,0012

Tabela 2.1: ordem de grandeza das transições moleculares

valores ν_i dos números quânticos. Acrescente-se a isso que a cada nível vibracional corresponde uma sequência de possíveis estados rotacionais. Pode-se imaginar como seria o diagrama dos níveis de energia de uma molécula poliatômica com um número elevado de frequências vibracionais permitidas.

À guisa de esclarecimento damos abaixo um exemplo de diagrama de energia para uma molécula diatômica. n_1 e n_2 representam dois estados eletrônicos. Os números ν_i indicam os níveis vibracionais e as horizontais pontilhadas esquematizam os subníveis rotacionais (molécula de um gás). O esquema não está em escala.

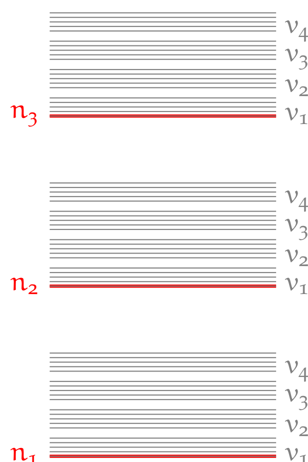


Figura 2.1.1: esquema de níveis de energia vibracionais e rotacionais de uma molécula de gás

As transições eletrônicas e as puramente vibracionais e rotacionais fornecem frequências que se encontram em regiões muito distantes entre si no espectro eletromagnético. Isto quer dizer que as energias envolvidas em cada processo são muito diferentes. Não vamos discutir a forma de excitação das moléculas em cada caso. É evidente que as técnicas são diferentes, tendo em vista as energias necessárias para a excitação.

Para dar uma ideia das diferenças de energia dos quanta ($h\nu$) resultantes das transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais, comparemos três frequências (Tab. 2.1), cada uma representativa de uma região.

As transições eletrônicas ocorrem, via de regra, na região visível e ultravioleta do espectro, as vibracionais são detectadas no infravermelho e as rotacionais no infravermelho ou na região de micro-ondas. Graças a essa diferença nas energias é possível trabalhar em cada região considerando os níveis separadamente. Isto é: a energia total da molécula pode ser escrita como a soma de três parcelas.

$$E(n, \nu, J) = E_e + E_\nu + E_r$$

É evidente que ao se tentar obter um espectro eletrônico não se pode evitar a ocorrência de transições vibracionais e rotacionais. Entretanto para obter espectros vibracionais, as energias de excitação utilizadas não são suficientes para promover transições eletrônicas. As rotacionais podem ocorrer se a

substância é um gás. Raramente aparecem num líquido e nunca em estado sólido.

No estudo que vamos desenvolver a seguir, abordaremos apenas a vibração das moléculas.

2.2 Tratamento semiclássico das vibrações moleculares

Embora os processos envolvidos nas vibrações moleculares sejam de caráter estritamente quânticos, existem muitos aspectos que podem ser igualmente tratados pela mecânica clássica.

A hipótese clássica de que o movimento dos átomos é harmônico simples leva à obtenção de frequências, que são idênticas as obtidas em um tratamento quântico. Esse fato autoriza nossa abordagem. Além disso, com o intuito de simplificar o problema clássico é pesquisado um tipo de coordenadas que levadas à equação de Schrödinger produzem simplificações semelhantes.

Além da hipótese de que os movimentos são harmônicos simples, supõe-se que os átomos comportam-se como pontos materiais.

2.2.1 Molécula diatômica

Do ponto de vista clássico uma molécula diatômica é um sistema de dois pontos materiais que interagem, como se a força que os une fosse elástica, satisfazendo bem a lei de Hooke. Como só interessa o movimento relativo das duas partículas, independentemente de um possível movimento do seu centro de massa, a equação do movimento do sistema é obtida da seguinte forma: a energia cinética do sistema em relação ao centro de massa é $T = \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2$, energia potencial, V, que só depende do afastamento entre as partículas é dada por $V = \frac{1}{2}kx^2$. Define-se a função Lagrangiana: L = T - V. Usando-se a equação de Lagrange

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \tag{2.2.1}$$

onde $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$, obtém-se a equação do movimento

$$\mu\frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \tag{2.2.2}$$

onde $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ é a massa reduzida do sistema e x pode ser considerado como o afastamento das partículas em relação à distância de equilíbrio. k é a constante elástica (constante de força) do oscilador, medida em $N.m^{-1}$(ou mdinas.Å).

A solução dessa equação é

$$x = x_0 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t + \alpha\right) \tag{2.2.3}$$

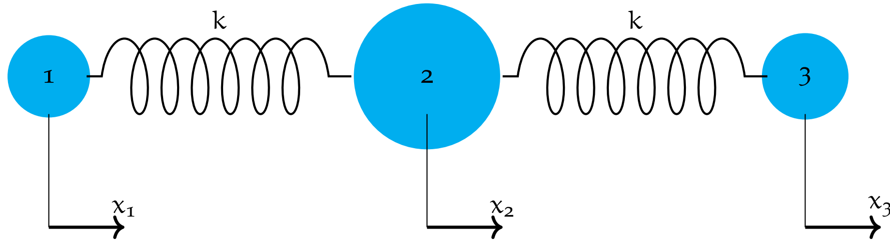


Figura 2.2.1:

onde x_0 é a amplitude do deslocamento; α é uma constante de fase que depende do instante em que os tempos começaram a ser contados $\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \omega = 2\pi\nu$, sendo ν a frequência do movimento, medida em Hz.

Uma molécula diatômica tem apenas uma frequência de vibração e obtida essa experimentalmente, pode-se calcular a constante de força k.

2.2.2 Molécula triatômica

Coordenadas Cartesianas

Consideramos as três massas m_1, M_2 e m_3 com $m_1 = m_3 = m$ ligadas por molas de constantes elásticas k. Vamos estudar apenas o movimento longitudinal dessas massas.

x_1, x_2 e x_3 representam os deslocamentos das massas em relação às posições de equilíbrio de cada uma. Podemos escrevera energia cinética do sistema:

$$T = \frac{1}{2}\left(m\dot{x}_1^2 + M\dot{x}_2^2 + m\dot{x}_3^2\right) \tag{2.2.4}$$

A energia potencial só depende do estado de compressão ou expansão das molas, então:

$$V = \frac{1}{2}k(x_2 - x_1)^2 + \frac{1}{2}k(x_3 - x_2)^2 \tag{2.2.5}$$

Usando a formulação de Lagrange vista em 2.2.1, temos:

$$L = \frac{1}{2}\left(m\dot{x}_1^2 + M\dot{x}_2^2 + m\dot{x}_3^2\right) - \frac{1}{2}k\left[(x_2 - x_1)^2 + \frac{1}{2}k(x_3 - x_2)^2\right] \tag{2.2.6}$$

Fazendo i = 1,2,3 e usando a 2.2.1 deduzimos as equações do movimento para as três partículas:

$$m\ddot{x}_1 + k(x_1 - x_2) = 0$$
$$M\ddot{x}_2 + k(x_2 - x_1) + k(x_2 - x_3) = 0$$
$$m\ddot{x}_3 + k(x_3 - x_2) = 0$$

ou

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_1 &= -k(x_1 - x_2) \\ M\ddot{x}_2 &= -k(-x_1 + 2x_2 - x_3) \\ m\ddot{x}_3 &= -k(x_3 - x_2) \end{aligned} \tag{2.2.7}$$

Os primeiros membros dessas equações são respectivamente as forças que atuam em cada uma das partículas.

Os segundos membros, entretanto, não dependem apenas da coordenada correspondente. O sistema de equações define um conjunto de osciladores acoplados.

Trata-se agora de mostrar que as 2.2.7 podem ser decompostas e resolvidas para um certo número de osciladores harmônicos, cada um deles com frequência normal.

O movimento das partículas não é simples: em cada modo normal com uma frequência característica, todas as partículas, podem intervir, movendo-se em fase, porém com amplitude geralmente diferentes. Essas amplitudes dependem das condições iniciais em t=0, mas em qualquer modo normal as razões entre elas são determinadas pela natureza do sistema.

Supondo todas as partículas vibrando com a mesma frequência de um dado modo normal, vamos procurar soluções do tipo:

$$\begin{aligned} x_1 &= A_1^{(x)} \cos(\lambda^{1/2} t + \alpha) \\ x_2 &= A_2^{(x)} \cos(\lambda^{1/2} t + \alpha) \\ x_3 &= A_3^{(x)} \cos(\lambda^{1/2} t + \alpha) \end{aligned} \tag{2.2.8}$$

onde $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ e α é a constante de fase. Observe-se que a fase é a mesma para as três partículas.

Vamos substituir as 2.2.8 nas 2.2.7, isto é: $\ddot{x}_1 = -A_1^{(x)}\lambda \cos(\lambda^{1/2}t + \alpha)$ em $m\ddot{x}_1 + k(x_1 - x_2) = 0$ então $-mA_1^{(x)}\lambda \cos(\lambda^{1/2}t + \alpha) + k(A_1^{(x)} - A_2^{(x)}) \cos(\lambda^{1/2}t + \alpha) = 0$ e $-mA_1^{(x)}\lambda + k(A_1^{(x)} - A_2^{(x)}) = 0$.

Para as outras duas massas, temos:

$$-MA_2^{(x)}\lambda + k(2A_2^{(x)} - A_1^{(x)} - A_3^{(x)}) = 0$$

$$-mA_3^{(x)}\lambda + k(A_3^{(x)} - A_2^{(x)}) = 0$$

Essas três equações são as equações de amplitude para as três massas, que podem ser escritas:

$$\begin{aligned} (k - m\lambda)A_1^{(x)} - kA_2^{(x)} \qquad\qquad\qquad &= 0 \\ -kA_1^{(x)} + (2k - M\lambda)A_2^{(x)} \qquad -kA_3^{(x)} &= 0 \\ -kA_2^{(x)} \qquad +(k - m\lambda)A_3^{(x)} &= 0 \end{aligned} \tag{2.2.9}$$

Da teoria das equações sabemos que esse sistema só terá solução se o determinante dos coeficientes $A_i^{(x)}$ for nulo. Isto é:

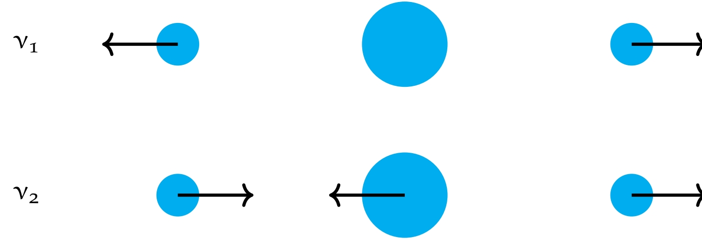


Figura 2.2.2:

$$\begin{vmatrix} (k-m\lambda) & -k & 0 \\ -k & (2k-M\lambda) & -k \\ 0 & -k & (k-m\lambda) \end{vmatrix} = 0 \tag{2.2.10}$$

Não sendo obedecida esta condição a única solução possível para 2.2.9 é a trivial $A_1 = A_2 = A_3 = 0$.

A 2.2.10 é chamada de equação secular e é fundamental para o desacoplamento dos osciladores dados por 2.2.7.

O determinante 2.2.10, desenvolvido, produz

$$(k-m\lambda)(-2km - kM + Mm\lambda)\lambda = 0 \tag{2.2.11}$$

A solução de 2.2.11dá:

$$\lambda_1 = \frac{k}{m}, \qquad \lambda_2 = \frac{k(M+2m)}{Mm}, \qquad \lambda_3 = 0 \tag{2.2.12}$$

Como $\lambda = 4\pi^2\nu^2$, temos em 2.2.12 as frequências (ν) correspondentes às vibrações longitudinais do sistema de três massas. Nota-se que λ_3 não corresponde a nenhuma frequência genuína; o movimento correspondente seria um deslocamento de conjunto do sistema ou do seu centro de massa.

Substituindo λ_1 na primeira das equações 2.2.9 vemos que $A_{2,1}^{(x)} = 0$, e da segunda dessas equações $A_{1,1}^{(x)} = -A_{3,1}^{(x)}$ onde as indicações (1,1) e (3,1) definem as amplitudes correspondentes à frequência ν_1 para as massas 1 e 3 enquanto a massa 2 permanece imóvel. Nota-se que apenas a razão das amplitudes depende de condições iniciais para as coordenadas e velocidades.

Para o modo 2 representado por λ_2 as 2.2.9 fornecem:

$$A_{2,2}^{(x)} = -\frac{2m}{M}A_{1,2}^{(x)} \qquad A_{3,2}^{(x)} = A_{1,2}^{(x)}$$

Neste caso as massas 1 e 3 deslocam-se no mesmo sentido, enquanto que a massa 2 vai em sentido contrário, mas com amplitude $-\frac{2m}{M}$ em relação às amplitudes das outras duas.

A figura 4.3.3 mostra como são os modos normais de vibração 1 e 2.

Evidentemente as setas indicam os deslocamentos num instante particular. O modo 1 é denominado simétrico e o 2 antissimétrico. Para o modo 3, levando λ_3 nas 2.2.9 resulta:

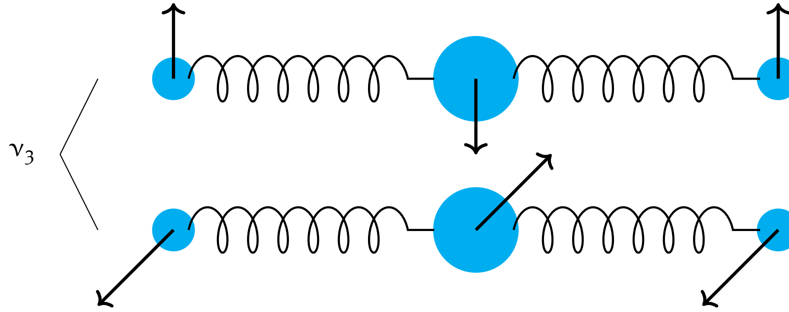


Figura 2.2.3:

$$A^{(x)}_{1,3} = A^{(x)}_{2,3} = A^{(x)}_{3,3}$$

provando que os deslocamentos das três partículas é no mesmo sentido.

Como o movimento de cada partícula é uma superposição dos modos normais descritos, com as amplitudes correspondentes, o movimento resultante é em geral complexo.

Deve-se notar ainda que estamos ignorando as oscilações transversais, que corresponderiam ao esquema da figura 2.2.3 envolvendo a variação do ângulo de vibração.

Evidentemente, os dois movimentos em planos perpendiculares devem fornecer a mesma frequência. Neste caso diz-se que a vibração é degenerada.

Coordenadas ponderadas

Em vez de coordenadas cartesianas poderemos usar coordenadas ponderadas para o estudo do modelo de molécula triatômica. Essas novas coordenadas tornam mais simples a expressão da energia cinética.

As coordenadas ponderadas são definidas como:

$$\begin{aligned} q_1 &= m^{1/2}x_1 \\ q_2 &= M^{1/2}x_2 \\ q_3 &= m^{1/2}x_3 \end{aligned} \tag{2.2.13}$$

A partir destas, a energia cinética fica simplesmente

$$T = \frac{1}{2}(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2) \tag{2.2.14}$$

No entanto, a energia potencial ganha uma expressão mais complexa. Reescrevendo a 2.2.5, temos

$$V = \frac{1}{2}k\left[\frac{q_2}{M^{1/2}} - \frac{q_1}{m^{1/2}}\right]^2 + \frac{1}{2}k\left[\frac{q_3}{m^{1/2}} - \frac{q_2}{M^{1/2}}\right]^2$$

ou

$$V = \frac{1}{2}k\left[\frac{q_1^2}{m} + \frac{2q_2^2}{M} + \frac{q_3^2}{m} - \frac{2q_1q_2}{\sqrt{mM}} - \frac{2q_2q_3}{\sqrt{mM}}\right] \tag{2.2.15}$$

Escrevendo novamente a Lagrangiana $L = T - V$ e usando as equações de Lagrange, agora nas coordenadas q_i:

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right] - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \tag{2.2.16}$$

Resulta:

$$\ddot{q}_1 + k\left[\frac{q_1}{m} - \frac{q_2}{\sqrt{mM}}\right] = 0$$

$$\ddot{q}_2 + k\left[\frac{2q_2}{M} - \frac{q_1}{\sqrt{mM}} - \frac{q_3}{\sqrt{mM}}\right] = 0 \tag{2.2.17}$$

$$\ddot{q}_3 + k\left[\frac{q_3}{m} - \frac{q_2}{\sqrt{mM}}\right] = 0$$

Tentaremos nas 2.2.17 soluções do tipo:

$$\begin{aligned} q_1 =& A_1^{(q)} \cos\left(\lambda^{1/2} t + \alpha\right) \\ q_2 =& A_2^{(q)} \cos\left(\lambda^{1/2} t + \alpha\right) \\ q_3 =& A_3^{(q)} \cos\left(\lambda^{1/2} t + \alpha\right) \end{aligned} \tag{2.2.18}$$

obtendo as equações lineares nos $A_i^{(q)}$.

$$\begin{aligned} \left(\frac{k}{m} - \lambda\right) A_1^{(q)} - \frac{k}{\sqrt{Mm}} A_2^{(q)} & & &= 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{Mm}} A_1^{(q)} + \left(\frac{2k}{M} - \lambda\right) A_2^{(q)} & & -\frac{k}{\sqrt{Mm}} A_3^{(q)} &= 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{Mm}} A_2^{(q)} & & + \left(\frac{k}{m} - \lambda\right) A_3^{(q)} &= 0 \end{aligned} \tag{2.2.19}$$

A equação secular pode ser escrita (comparar com 2.2.10)

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{k}{m} - \lambda\right) & -\frac{k}{\sqrt{Mm}} & 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{Mm}} & \left(\frac{2k}{M} - \lambda\right) & -\frac{k}{\sqrt{Mm}} \\ 0 & -\frac{k}{\sqrt{Mm}} & \left(\frac{k}{m} - \lambda\right) \end{vmatrix} = 0 \tag{2.2.20}$$

A equação cúbica que resulta desse determinante produz as raízes:

$$\lambda_1 = \frac{k}{m} \qquad \lambda_2 = \frac{k(M + 2m)}{mM} \qquad \lambda_3 = 0$$

idênticas às 2.2.12.
Substituindo os λ_i sucessivamente nas 2.2.19 obtemos:

$$
\begin{aligned}
A^{(q)}_{2,1} &= 0 \quad \text{e} & A^{(q)}_{1,1} &= -A^{(q)}_{3,1} & &\text{para o modo 1} \\
A^{(q)}_{2,2} &= -\sqrt{\frac{2m}{M}}A^{(q)}_{1,2} & A^{(q)}_{3,2} &= A^{(q)}_{1,2} & &\text{para o modo 2} \qquad (2.2.21) \\
A^{(q)}_{2,3} &= \sqrt{\frac{M}{m}}A^{(q)}_{1,3} & A^{(q)}_{3,3} &= A^{(q)}_{1,3} & &\text{para o modo 3}
\end{aligned}
$$

Da mesma forma que no estudo em coordenadas cartesianas os modos 1 e 2 são vibrações genuínas. Já que o modo 3 não representa propriamente uma vibração pois todas as partículas deslocam-se no mesmo sentido fazendo variar a posição do centro de massa do sistema. As amplitudes dos movimentos das partículas dependem das condições iniciais e somente seus quocientes (razões) são determinados.

Deve ser bem entendido o significado dos $A^{(q)}_{i,j}$ estes significam a amplitude da partícula i que corresponde ao modo vibracional (j). A notação (q) corresponde às coordenadas ponderadas, para distinguir das amplitudes no caso das coordenadas cartesianas.

Para ficar livre das condições iniciais é conveniente introduzir os números puros ℓ que guardam entre si as mesmas proporções dos A_i mas, que são independentes das amplitudes. Tais números são definidos para o modo 1 como:

$$\ell_{1,1} = \frac{A^{(q)}_{1,1}}{K} \qquad \ell_{2,1} = \frac{A^{(q)}_{2,1}}{K} \qquad \ell_{3,1} = \frac{A^{(q)}_{3,1}}{K} \qquad (2.2.22)$$

onde $K = \left[\left(A^{(q)}_{1,1}\right)^2 + \left(A^{(q)}_{2,1}\right)^2 + \left(A^{(q)}_{3,1}\right)^2\right]^{1/2}$. Note-se que os ℓ_i não são iguais aos A_i, porém:

$$\ell_{1,1} : \ell_{2,1} : \ell_{3,1} = A^{(q)}_{1,1} : A^{(q)}_{2,1} : A^{(q)}_{3,1}$$

Das 2.2.21 verifica-se também que os ℓ_i são independentes dos A_i, pois sendo proporcionais a estes últimos através de um parâmetro arbitrário c (por exemplo $\ell_{1,1} = cA^{(q)}_{1,1}$, esse parâmetro é cancelado nas 2.2.21.

Por último, e talvez esta seja a condição mais importante

$$\ell^2_{1,1} + \ell^2_{2,1} + \ell^2_{3,1} = 1 \qquad (2.2.23)$$

Essa é a condição de normalização que terá implicações futuras muito importantes.

Introduzem-se, analogamente, para os modos 2 e 3 os conjuntos de números $\ell_{1,2}, \ell_{2,2}, \ell_{3,2}$ e $\ell_{1,3}, \ell_{2,3}, \ell_{3,3}$.

Utilizando as 2.2.21 e as definições 2.2.22, são obtidos os valores numéricos para os ℓ_i.

Para $\ell_{1,1}$ resulta:

$$\ell_{1,1} = \frac{A^{(q)}_{1,1}}{\left[\left(A^{(q)}_{1,1}\right)^2 + \left(A^{(q)}_{2,1}\right)^2 + \left(A^{(q)}_{3,1}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} = \frac{A^{(q)}_{1,1}}{\left[\left(A^{(q)}_{1,1}\right)^2 + 0 + \left(A^{(q)}_{1,1}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Efetuando o processo para todos os l_i vem:

$$\begin{array}{lll} \ell_{1,1} = \frac{1}{\sqrt{2}} & \ell_{1,2} = \left[\frac{M}{2(M+2m)}\right]^{\frac{1}{2}} & \ell_{1,3} = \left[\frac{m}{M+2m}\right]^{\frac{1}{2}} \\ \ell_{2,1} = 0 & \ell_{2,2} = -\left[\frac{2m}{M+2m}\right]^{\frac{1}{2}} & \ell_{2,3} = \left[\frac{M}{M+2m}\right]^{\frac{1}{2}} \\ \ell_{3,1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} & \ell_{3,2} = \left[\frac{M}{2(M+2m)}\right]^{\frac{1}{2}} & \ell_{3,3} = \left[\frac{m}{M+2m}\right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \tag{2.2.24}$$

Veremos a seguir a importância desses números $\ell_{i,j}$.

Coordenadas normais

Dispondo os $\ell_{i,j}$ de 2.2.24 na forma de uma matriz:

$$\ell = \begin{bmatrix} \ell_{1,1} & \ell_{1,2} & \ell_{1,3} \\ \ell_{2,1} & \ell_{2,2} & \ell_{2,3} \\ \ell_{3,1} & \ell_{3,2} & \ell_{3,3} \end{bmatrix} \tag{2.2.25}$$

podemos definir um novo conjunto de coordenadas (Q_1, Q_2, Q_3) chamadas de coordenadas normais tal que, simbolicamente, $q = \ell Q$, com ℓ dado pela 2.2.25 e

$$q = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix}, \quad Q = \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{bmatrix}$$

A operação $q = \ell Q$, numa forma expandida, fornece as equações:

$$\begin{aligned} q_1 &= \ell_{1,1}Q_1 + \ell_{1,2}Q_2 + \ell_{1,3}Q_3 \\ q_2 &= \ell_{2,1}Q_1 + \ell_{2,2}Q_2 + \ell_{2,3}Q_3 \\ q_3 &= \ell_{3,1}Q_1 + \ell_{3,2}Q_2 + \ell_{3,3}Q_3 \end{aligned} \tag{2.2.26}$$

A grande vantagem das coordenadas normais é que elas permitem escrever as energias cinéticas e potencial numa forma extraordinariamente simples, permitindo separar (desacoplar) os modos normais de vibração. Com efeito, derivando as 2.2.26 para obter as $\dot{q}_i$ em função de Q_j e substituindo na 2.2.14, obtemos:

$$T = \frac{1}{2}\left(\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2 + \dot{Q}_3^2\right) = \frac{1}{2}\sum_i \dot{Q}_i^2 \tag{2.2.27}$$

Analogamente para a energia potencial dada por 2.2.15, resulta:

$$V = \frac{1}{2}\left\{\frac{k}{m}Q_1^2 + \left[\frac{k(M+2m)}{Mm}\right]Q_2^2\right\}$$

ou usando os valores das raízes λ_1 e λ_2 de 2.2.12:

$$V = \frac{1}{2}\lambda_1 Q_1^2 + \frac{1}{2}\lambda_2 Q_2^2 \tag{2.2.28}$$

como $\lambda_3 = 0$ podemos acrescentar o termo $\frac{1}{2}\lambda_3 Q_3^2$ para obter

$$V = \frac{1}{2}\left[\lambda_1 Q_1^2 + \lambda_2 Q_2^2 + \lambda_3 Q_3^2\right] = \frac{1}{2}\sum \lambda_i Q_i^2 \tag{2.2.29}$$

Essa forma simples de T e V é levada para a Lagrangiana L = T - V:

$$L = \frac{1}{2}\sum \dot{Q}_i^2 - \frac{1}{2}\sum \lambda_i Q_i^2 \tag{2.2.30}$$

De onde, pelas equações de Lagrange 2.2.16, agora nas coordenadas Q_i, se obtém:

$$\begin{aligned}
\ddot{Q}_1 + \lambda_1 Q_1 &= 0 \\
\ddot{Q}_2 + \lambda_2 Q_2 &= 0 \\
\ddot{Q}_3 + \lambda_2 Q_3 &= 0 \quad \text{ou} \quad \ddot{Q}_3 = 0
\end{aligned} \tag{2.2.31}$$

As 2.2.31 são agora verdadeiros osciladores harmônicos, com exceção da terceira. As soluções dessas equações são:

$$\begin{aligned}
Q_1 &= A_1^{(Q)} \cos\left(\sqrt{\lambda_1}t + \alpha_1\right) \\
Q_2 &= A_2^{(Q)} \cos\left(\sqrt{\lambda_2}t + \alpha_2\right) \\
Q_3 &= bt
\end{aligned} \tag{2.2.32}$$

onde $b =$ constante. Fazendo $b = 0$ eliminamos a translação do sistema como um todo. Aliás essa coordenada não havia aparecido em 2.2.28.

Com algum conhecimento de operações com matrizes e determinantes podemos resolver as 2.2.26 para os Q_i obtendo a forma simbólica

$$Q = \ell^T q$$

onde ℓ^T é a matriz transposta de ℓ, ou

$$\begin{aligned}
Q_1 &= \ell_{1,1} q_1 + \ell_{2,1} q_2 + \ell_{3,1} q_3 \\
Q_2 &= \ell_{1,2} q_1 + \ell_{2,2} q_2 + \ell_{3,2} q_3 \\
Q_3 &= \ell_{1,3} q_1 + \ell_{2,3} q_2 + \ell_{3,3} q_3
\end{aligned} \tag{2.2.33}$$

Substituindo os coeficientes $\ell_{i,j}$ pelos seus valores vem:

$$\begin{aligned}
Q_1 &= \frac{\sqrt{2}}{2} q_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} q_3 \\
Q_2 &= \left(\frac{M}{2(M+2m)}\right)^{\frac{1}{2}} q_1 - \left(\frac{2m}{M+2m}\right)^{\frac{1}{2}} q_2 + \left(\frac{M}{2(M+2m)}\right)^{\frac{1}{2}} q_3 \\
Q_3 &= \left(\frac{m}{M+2m}\right)^{\frac{1}{2}} q_1 + \left(\frac{M}{M+2m}\right)^{\frac{1}{2}} q_2 + \left(\frac{m}{M+2m}\right)^{\frac{1}{2}} q_3
\end{aligned} \tag{2.2.34}$$

A transformação inversa 2.2.33 obtida através da ℓ^T só foi possível graças à normalização dos coeficientes ℓ_i 2.2.23.

Nas 2.2.21 observamos que, no modo 1, $q_1 = -q_3$ e $q_2 = 0$. Substituindo essas expressões em 2.2.34 resulta $Q_1 = \sqrt{2}q_1$, $Q_2 = 0$ e $Q_3 = 0$.

Analogamente, utilizando os resultados para os modos 2 e 3, temos:
modo 2: resulta $Q_2 \neq 0$, $Q_1 = Q_3 = 0$
modo 3: resulta $Q_3 \neq 0$, $Q_1 = Q_2 = 0$

Coordenadas internas

O emprego de três coordenadas para análise do problema das três massas, constituindo um modelo de molécula triatômica, levou, tanto nas coordenadas x_i como nas q_i ou Q_i, à detecção de um modo normal não genuíno, isto é, à não existência de uma frequência correspondente à coordenada normal Q_3.

O modo não genuíno pode ser excluído logo de início se escolhermos somente duas coordenadas internas satisfatórias, em termos das quais serão escritas as energias cinética e potencial.

Definimos como coordenadas internas:

$$\begin{aligned} r_1 &= x_2 - x_1 \\ r_2 &= x_3 - x_2 \end{aligned} \tag{2.2.35}$$

A energia potencial é escrita imediatamente:

$$V = \frac{1}{2}k\,(r_1^2 + r_2^2)$$

Quanto à energia cinética, deve ser tomado o cuidado de excluir dela a parte que se refere à translação como um todo. Para isso basta impor a condição de que o centro de massa do sistema é estacionário:

$$mx_1 + Mx_2 + mx_3 = \text{constante.}$$

Fazendo esta constante igual a zero, o que implica em colocar o centro de massa na origem do referencial considerado, temos:

$$mx_1 + Mx_2 + mx_3 = 0 \tag{2.2.36}$$

Esta restrição não afeta a análise vibracional, pois vimos que nos dois modos genuínos o centro de massa permanece imóvel.

Para obter

$$T = \frac{1}{2}\left(m\dot{x}_1^2 + M\dot{x}_2^2 + m\dot{x}_3^2\right) \tag{2.2.37}$$

em termos de $\dot{r}_1$ e $\dot{r}_2$ usaremos as expressões, obtidas de 2.2.35 e 2.2.36:

$$\begin{aligned} \dot{r}_1 &= \dot{x}_2 - \dot{x}_1 \\ \dot{r}_2 &= \dot{x}_3 - \dot{x}_2 \\ m\dot{x}_1 + M\dot{x}_2 + m\dot{x}_3 &= 0 \end{aligned}$$

Daqui tiramos:

$$
\begin{aligned}
\dot{x}_1 &= -\left(\frac{M+m}{M+2m}\right)\dot{r}_1 - \left(\frac{m}{M+2m}\right)\dot{r}_2 \\
\dot{x}_2 &= \left(\frac{m}{M+2m}\right)\dot{r}_1 \quad - \left(\frac{m}{M+2m}\right)\dot{r}_2 \\
\dot{x}_3 &= \left(\frac{m}{M+2m}\right)\dot{r}_1 \quad + \left(\frac{M+m}{M+2m}\right)\dot{r}_2
\end{aligned}
\tag{2.2.38}
$$

Substituindo em 2.2.37:

$$
T = \frac{1}{2}\left[\frac{m(M+m)}{M+2m}\dot{r}_1^2 + \frac{2m^2}{M+2m}\dot{r}_1\dot{r}_2 + \frac{m(M+m)}{M+2m}\dot{r}_2^2\right] \tag{2.2.39}
$$

Devemos notar que, embora usando a mesma letra T para a energia cinética, dela excluímos a porção que corresponde à translação, o que de resto, não traz nenhuma modificação ao problema vibracional. Escrevendo novamente $L = T - V$ e usando as equações de Lagrange para r_1 e r_2, achamos as equações de movimento:

$$
\begin{aligned}
\frac{m(M+m)}{M+2m}\ddot{r}_1^2 + \frac{m^2}{M+2m}\ddot{r}_2 + kr_1 = 0 \\
\frac{m(M+m)}{M+2m}\ddot{r}_2^2 + \frac{m^2}{M+2m}\ddot{r}_1 + kr_2 = 0
\end{aligned}
\tag{2.2.40}
$$

Supondo as soluções:

$$
\begin{aligned}
r_1 &= A_1^{(r)} \cos\left(\lambda^{1/2}t + \varepsilon\right) \\
r_2 &= A_2^{(r)} \cos\left(\lambda^{1/2}t + \varepsilon\right)
\end{aligned}
\tag{2.2.41}
$$

Resultam as equações para as amplitudes:

$$
\begin{aligned}
\left[k - \frac{m(M+m)\lambda}{M+2m}\right]A_1^{(r)} - \left[\frac{m^2\lambda}{M+2m}\right]A_2^{(r)} &= 0 \\
-\left[\frac{m^2\lambda}{M+2m}\right]A_1^{(r)} + \left[k - \frac{m(M+m)\lambda}{M+2m}\right]A_2^{(r)} &= 0
\end{aligned}
\tag{2.2.42}
$$

Com a equação secular:

$$
\begin{vmatrix}
k - \frac{m(M+m)\lambda}{M+2m} & -\frac{m^2\lambda}{M+2m} \\
-\frac{m^2\lambda}{M+2m} & k - \frac{m(M+m)\lambda}{M+2m}
\end{vmatrix} = 0
$$

que produz as mesmas raízes já obtidas:

$$
\lambda_1 = \frac{k}{m} \qquad \text{e} \qquad \lambda_2 = k\left(\frac{M+2m}{Mm}\right)
$$

A grande vantagem das coordenadas internas é reduzir a ordem da equação secular que, no caso geral tridimensional, pode resultar numa grande simplificação. Como anteriormente, a substituição de λ_1 e λ_2 em 2.2.42 produz as relações entre as amplitudes, que neste caso são:

$$A_{1,1}^{(r)} = A_{2,1}^{(r)} \qquad \text{e} \qquad A_{1,2}^{(r)} = -A_{2,2}^{(r)}$$

Isto significa que, para λ_1 as duas molas estão simultaneamente ou comprimidas ou distendidas, ao passo que para λ_2, enquanto uma está distendida a outra está comprimida 2.2.2.

No caso geral de uma molécula de N átomos há 3N graus de liberdade para o sistema (3 coordenadas para cada átomo). Como só interessam os graus de liberdade vibracionais, eliminamos 3 coordenadas que fixam o centro de massa e mais 3 (2 para moléculas lineares) que eliminam a possibilidade de rotação. Resultam então $3N - 6$ ou $3N - 5$ (linear) graus de liberdade vibracionais. Esses são os números máximos de frequências que podemos obter para uma molécula.

No caso triatômico linear que acabamos de analisar, seriam esperadas $3 \times 3 - 5 = 4$ frequências. Duas delas são as genuínas longitudinais, que classificamos como simétrica (ν_1) e antissimétrica (ν_2) ; as outras duas, não estudadas, são as indicadas na 2.2.3.

2.3 Emissão, absorção e espalhamento de energia

2.3.1 Infravermelho

Emissão e absorção do ponto de vista clássico

Sabe-se da eletrodinâmica clássica, que um sistema de partículas, ao qual se acha associado um momento de dipolo elétrico oscilante pode emitir radiação de mesma frequência daquela com que o dipolo oscila.

Por meio da interação da radiação eletromagnética com a matéria, o sistema possui um momento de dipolo oscilante de frequência ν , pode absorver da radiação incidente energia com essa frequência ν . A absorção é o processo inverso da emissão.

A espectroscopia de infravermelho é feita com base na energia que é absorvida de uma radiação que incide sobre a amostra. A seguir nos concentraremos apenas no processo de absorção.

O momento de dipolo elétrico é um vetor $\vec{\mu}$. Desse modo uma molécula pode absorver uma dada frequência ν, se pelo menos uma das componentes de $\vec{\mu}(\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ oscilar com essa frequência. Esse é um ponto de vista da eletrodinâmica clássica (ressonância eletromagnética), porém os resultados experimentais são perfeitamente compatíveis com esse modelo.

Como o momento de dipolo é função da configuração atômica da molécula, quando esta vibra o momento de dipolo varia com a mesma frequência.

O movimento interno da molécula é uma superposição dos seus modos normais de vibração (descritos em 2.2), com frequências ν_k. Assim o momento de dipolo só pode oscilar com essas frequências e somente elas podem

ser absorvidas de uma radiação incidente que as contenha. Essa radiação se situa na região do infravermelho.

Há casos em que um particular modo normal de vibração da molécula não produz uma variação correspondente do dipolo e não haverá absorção para essa frequência, que é dita proibida por uma regra de seleção.

As componentes do momento de dipolo ao longo dos eixos de um sistema de coordenadas convencionado, são em geral função das coordenadas normais Q. A variação dessas coordenadas é muito pequena (pequenas oscilações), permitindo fazer uma expansão em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio dos átomos, retendo apenas o termo de primeira ordem:

$$\begin{aligned} \mu_x &= (\mu_x)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \dots \\ \mu_y &= (\mu_y)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \dots \\ \mu_z &= (\mu_z)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \dots \end{aligned} \tag{2.3.1}$$

O índice zero indica valores tomados na posição de equilíbrio da molécula. Em notação vetorial:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k \tag{2.3.2}$$

Então, para que o momento de dipolo oscile com a mesma frequência ν_k, produzindo a atividade dessa frequência na absorção, é necessário que $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0$. Essa condição deve ser satisfeita no mínimo para uma componente de $\vec{\mu}$:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k}\right) \neq 0 \qquad (i = x, y, z) \tag{2.3.3}$$

Essa imposição é considerada uma regra de seleção "restrita" que se fundamenta em duas hipóteses de aproximações:

1. As vibrações moleculares são harmônicas simples; esta hipótese permitiu separar os osciladores acoplados em modos normais simples, emprestando um significado especial às coordenadas Q_k.
2. As amplitudes de oscilação são muito pequenas, o que autoriza o truncamento da série de Taylor no termo linear.

Não podemos deixar de citar que há regras de seleção "gerais", as quais permitem relaxar as imposições acima.

Teoria quântica da emissão e absorção no infravermelho

Cada estado energético da molécula é caracterizado por uma função de onda $\psi^{(i)}$. A transição de um estado $\psi^{(n)}$ para outro $\psi^{(m)}$ ou vice-versa é representado pelo "momento de transição" definido por:

$$\vec{\mu}_{nm} = \int_{\tau} \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \tag{2.3.4}$$

τ é o volume sobre o qual é feita a integração; em geral o espaço todo.
A expressão vetorial 2.3.4 pode ser decomposta em três componentes:

$$\begin{aligned}
(\mu_x)_{nm} &= \int_{\tau} \psi^{(n)} \mu_x \psi^{(m)} d\tau \\
(\mu_y)_{nm} &= \int_{\tau} \psi^{(n)} \mu_y \psi^{(m)} d\tau \\
(\mu_z)_{nm} &= \int_{\tau} \psi^{(n)} \mu_z \psi^{(m)} d\tau
\end{aligned} \tag{2.3.5}$$

O momento de transição determina a intensidade da emissão ou absorção da radiação numa particular transição.

Do ponto de vista clássico a intensidade de emissão ou absorção de um dipolo oscilante é proporcional ao quadrado da amplitude da oscilação. De modo semelhante, quanticamente, a intensidade total da emissão ou absorção é proporcional a $[(\mu_x)^2_{nm} + (\mu_y)^2_{nm} + (\mu_z)^2_{nm}]$.

Uma regra de seleção mais geral que a do item anterior é obtida considerando que uma transição é proibida se $\vec{\mu}_{nm} = 0$ ou $(\mu_x)_{nm} = (\mu_y)_{nm} = (\mu_z)_{nm} = 0$. Maiores e mais precisas considerações sobre regras de seleção podem ser feitas, porém o desenvolvimento do assunto escapa ao objetivo deste pequeno trabalho.

2.3.2 Raman

Teoria clássica do espalhamento Raman

Embora esta publicação seja dirigida especificamente à interpretação e aplicação do efeito Raman, não pudemos nos furtar a algumas digressões sobre o fenomenologia da absorção no infravermelho, contidas nos itens anteriores. Isso foi feito para que se pudesse ressaltar agora, no que se segue, a diferença entre os fenômenos físicos envolvidos no efeito Raman e no infravermelho; fenômenos que não devem andar dissociados pois se completam na interpretação dos espectros moleculares.

No efeito Raman não se dá a absorção de energia da radiação incidente. Na realidade usa-se luz visível, de comprimento de onda arbitrário, cuja frequência está distante daquela das vibrações moleculares.

O que ocorre no efeito Raman é um espalhamento da luz incidente, que, após o processo, se apresenta com frequência maior ou menos do que a original. A grosso modo poderíamos interpretar o fenômeno como uma colisão inelástica entre um fóton e a molécula.

As diferenças de frequência entre a radiação incidente e a espalhada constituem o espectro Raman. Essas diferenças correspondem às frequências de vibração da molécula.

Como o mecanismo do espalhamento Raman é fisicamente diferente daquele da absorção, as regras de seleção para os dois tipos de espectroscopia vibracional molecular são em geral diferentes. Essa diferença é que torna os

dois efeitos complementares, pois uma frequência proibida na absorção pode ser permitida no Raman e vice-versa.

No efeito Raman não é o momento de dipolo intrínseco da molécula ($\vec{\mu}$) que está em jogo, mas um momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente ($\vec{P}$).

Para campos elétricos não muito intensos existe uma relação linear entre o momento do dipolo induzido e o campo elétrico incidente:

$$\vec{P} = \alpha\vec{E} \tag{2.3.6}$$

α é a polarizabilidade da molécula. Em geral $\vec{P}$ e $\vec{E}$ não são paralelos; consequentemente α não é uma quantidade escalar comum. Com efeito, a relação entre as componentes x, y e z de $\vec{P}$ e $\vec{E}$ é dada pelo conjunto de equações:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \tag{2.3.7}$$

Os α_i, são ditos componentes da polarizabilidade α. Esta é entendida como um ente matemático chamado *tensor*. α é um tensor simétrico, pois $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$, de modo que, das nove quantidades α_{ij} apenas seis são distintas.

De modo análogo ao que fizemos na explicação da fórmula 2.2.26, podemos dizer que a 2.3.5 é equivalente a:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \tag{2.3.8}$$

A 2.3.8 é a representação matricial das 2.3.7. Aliás, fazendo o produto indicado no segundo membro de 2.3.8, na forma usual de produto de matrizes (linha por coluna), aparecem diretamente as 2.3.7.

Os valores das componentes α_i, dependem da escolha do sistema de coordenadas cartesianas.

Vale observar que a matriz quadrada da 2.3.8 é meramente uma representação conveniente do tensor α. Na realidade, as componentes do tensor e os elementos da matriz transformam-se diferentemente sob mudanças de sistema de coordenadas.

Assim como $\vec{\mu}$, a polarizabilidade elétrica de uma molécula é em geral função de todas as coordenadas normais vibracionais. É possível então efetuar uma expansão em série de Taylor com respeito ás coordenadas Q_k, retendo apenas os termos de primeira ordem nos Q_k:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left[\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right]_0 Q_k \tag{2.3.9}$$

α_0 é o tensor polarizabilidade na configuração de equilíbrio da molécula; analogamente, $\left[\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right]_0$ é a variação da polarizabilidade com a coordenada Q_k na posição de equilíbrio. Assim como α, $\left[\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right]_0$ é também um tensor simétrico, de componentes $\left[\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right]_0$ calculadas todas na configuração de equilíbrio.

Na espectroscopia Raman o campo elétrico é aplicado ao se irradiar a molécula com luz monocromática, de frequência ν_o, normalmente na região visível. Deve-se ter apenas o cuidado de que a frequência irradiante não seja absorvida pela molécula.

A partir das equações 2.3.6 e 2.3.9 podemos escrever:

$$\vec{P} = \alpha\vec{E} = \alpha_o\vec{E} + \sum_k \left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_k \right] \vec{E} \tag{2.3.10}$$

Essa forma vetorial fornece as componentes de $\vec{P}$:

$$\begin{aligned} P_x = &(\alpha_{xx})_o E_x + (\alpha_{xy})_o E_y + (\alpha_{xz})_o E_z \\ &+ \sum_k \left[\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_o E_x + \left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_o E_y + \left(\frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_o E_z \right] Q_k \end{aligned} \tag{2.3.11}$$

e expressões análogas para P_y e P_z.

Voltando á expressão 2.3.10, como α_o é uma constante, ou melhor, é o tensor polarizabilidade na situação de equilíbrio da molécula e portanto, com todas as suas componentes constantes, o termo $\alpha_o\vec{E}$ oscila com a frequência do campo elétrico incidente. No segundo termo em 2.3.10, além da frequência da radiação incidente aparecem ainda as frequências próprias da molécula, implícitas nas coordenadas normais Q_k.

Sendo o campo elétrico dado por $\vec{E} = E_o \cos 2\pi\nu_o t$ e as coordenadas normais por $Q_k = Q_{ko} \cos 2\pi\nu_k t$, a 2.3.10 pode ser escrita:

$$\vec{P} = \alpha_o\vec{E}_o \cos 2\pi\nu_o t + \sum_k \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_{ko}\vec{E}_o \cos 2\pi\nu_k t \cos 2\pi\nu_o t \tag{2.3.12}$$

onde, usando a identidade: $\cos a \cos b = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ obtemos:

$$\vec{P} = \alpha_o\vec{E}_o \cos 2\pi\nu_o t + \sum_k \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_{ko}\vec{E}_o [\cos 2\pi(\nu_o + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_o - \nu_k)t] \tag{2.3.13}$$

Vemos que o momento de dipolo induzido oscila com as frequências ν_o,$\nu_o + \nu_k$ e $\nu_o - \nu_k$. Isso quer dizer que a molécula excitada pelo campo $\vec{E}$ espalha radiação com as três frequências acima.

O primeiro termo em 2.3.13 corresponde ao espalhamento Rayleigh clássico e não envolve as frequências da molécula, já os outros dois termos constituem o efeito Raman.

Observando-se a luz espalhada por moléculas irradiadas por luz de frequência ν_o nota-se que além da raia de frequência ν_o aparecem, de um lado e de outro dessa, outras raias de frequência $\nu_o - \nu_k$ e $\nu_o + \nu_k$, ditas linhas Stokes e anti-Stokes respectivamente.

Que as diferenças ν_k são realmente frequências de vibração da molécula pode ser comprovado observando-se o espectro de absorção da molécula no

infravermelho, quando as frequências são permitidas nos dois tipos de fenômeno. Uma particularidade importante do efeito Raman é que ele permite observar na região visível frequências que ocorrem no infravermelho.

O desenvolvimento 2.3.13 do momento de dipolo induzido fornece uma regra de seleção para o efeito Raman: só é permitida a frequência ν_k para a qual pelo menos uma componente do tensor $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ é diferente de zero, ou seja

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \qquad (i, j = x, y, z) \tag{2.3.14}$$

Observe-se a semelhança entre a 2.3.14 e a 2.3.3, que dá uma regra de seleção para o infravermelho.

A 2.3.14 é uma regra de seleção restrita pois foi obtida a partir de uma aproximação matemática.

Teoria quântica do espalhamento Raman

De forma perfeitamente análoga ao que foi feito para o infravermelho, podemos falar aqui também de um momento induzido de transição, definido por:

$$\vec{P}_{nm} = \int_\tau \psi^{(n)}\vec{P}\psi^{(m)}d\tau = \vec{E}\int_\tau \psi^{(n)}\alpha\psi d\tau \qquad \text{então}$$

$$\vec{P}_{nm} = \vec{E}\alpha_0\int_\tau \psi^{(n)}\psi^{(m)}d\tau + \vec{E}\sum_k \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \int_\tau \psi^{(n)}Q_k\psi^{(m)}d\tau \tag{2.3.15}$$

Como as funções de onda são ortonormalizadas, a primeira integral no segundo membro de 2.3.15 é nula a menos $n = m$, caso em que a integral é igual a unidade.

Esse primeiro termo garante o espelhamento Rayleigh, sendo que α_0 deve ser não nulo para todas as moléculas e átomos. Consequentemente o espalhamento Rayleigh nunca é proibido.

As integrais na soma do segundo termo anulam-se exceto se $n - m = \Delta\nu_k = \pm 1$, isto é, exceto para transições associadas com a frequência ν_k, entre níveis de energia contíguos.

Deve-se notar que o fóton incidente, de energia $h\nu_0$, interage com a molécula, emergindo intacto (espalhamento elástico) ou variando sua energia para mais, $h(\nu_0 + \nu_k)$ ou para menos, $h(\nu_0 - \nu_k)$, sem que haja absorção do fóton (espalhamento inelástico).

No efeito Raman a molécula cede energia ao fóton incidente ou retira energia dele.

A regra de seleção restrita do estudo clássico aplica-se aqui sem qualquer modificação.

No caso real a regra de seleção acima deve ser usada com cautela. Se, por razões elétricas ou mecânicas, os graus de liberdade vibracionais da molécula não se comportam como essencialmente harmônicos simples, podem aparecer

nas integrais de 2.3.15 termos em Q_k^2, o que leva à condição $n - m = \Delta\nu_k = \pm 2$, ou seja, são permitidos também os primeiros sobretons das fundamentais: $2\nu_k$(na realidade a frequência observada é um pouco menor que $2\nu_k$).

Em consequência, o aparecimento de harmônicos no espectro Raman indica a anarmonicidade das vibrações moleculares. Podem ocorrer somas $\nu_i + \nu_k$ desde que apareçam nas integrais do momento induzido de transição 2.3.15, termos em $Q_i Q_k$. Uma extensão do princípio de combinação de frequências pode ser facilmente imaginada.

2.4 Intensidade relativa das frequências Raman Stokes e anti-Stokes

Mencionamos na parte referente ao infravermelho que a intensidade de uma banda de absorção ou emissão é relacionada ao quadrado do momento de dipolo de transição. De um modo análogo poderíamos raciocinar com o momento induzido no caso do efeito Raman.

Faremos aqui algumas considerações sobre a intensidade relativa de uma linha anti-Stokes $(\nu_0 + \nu_k)$ em relação á sua correspondente Stokes $(\nu_0 - \nu_k)$.

A linha Stokes surge quando a molécula ao ser excitada passa de um estado de energia mais baixo para outro mais alto $(\Delta\nu_k = 1)$, de tal modo que o fóton emergente sai com uma energia mais baixa, ou seja $h(\nu_0 - \nu_k)$; ocorre o contrário na linha anti-Stokes: a molécula encontrava-se num estado de energia mais alto e decai pela excitação do fóton incidente $(\Delta\nu_k = -1)$, saindo o fóton emergente com energia $h(\nu_0 + \nu_k)$. A expressão para o momento de dipolo induzido de transição $\int \psi^{(n)} \vec{P} \psi^{(m)} d\tau$ não faz distinção quanto ao sentido da transição. Portanto, seria imediato admitir a igualdade de intensidade para as frequências $(\nu_0 + \nu_k)$ e $(\nu_0 - \nu_k)$. Acontece que a intensidade da radiação emitida não é apenas proporcional ao quadrado do momento de transição, mas é também proporcional à quarta potência da frequência dessa radiação. Com essa afirmação deveríamos esperar:

$$\frac{\text{I anti} - \text{Stokes}}{\text{I Stokes}} = \frac{(\nu_0 + \nu_k)^4}{(\nu_0 - \nu_k)^4} > 1 \tag{2.4.1}$$

Entretanto não é isso que se observa experimentalmente; a relação 2.4.1 é sempre menor que um e ainda decresce rapidamente à medida que ν_k aumenta, de tal modo que, em algumas moléculas, muitas linhas anti-Stokes não são observadas, muito embora as Stokes correspondentes apresentem intensidade razoável.

A razão disso é que a intensidade num espectro resulta da emissão de um grande número de moléculas, que não estão todas num mesmo nível de energia ao serem excitadas. Aquelas de onde provém uma linha Stokes estão num nível inferior, enquanto que as geradoras de uma linha anti-Stokes estão em um nível superior de energia. Chamando W' a energia do estado superior e W" a do estado inferior temos $W' - W" = h\nu_k$. Para temperaturas baixas é maior o número de moléculas em níveis inferiores de energia, favorecendo portanto a emissão Stokes $(\nu_0 - \nu_k)$. Com efeito, a distribuição de Boltzmann nos diz que a relação entre a população superior e a inferior é proporcional a

$$e^{-(W'-W")/kT} = e^{-h\nu_k/kT} \qquad (2.4.2)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Como a relação de intensidades depende da relação entre as populações dos estados iniciais, podemos escrever:

$$\frac{I_{a.S.}}{I_S} = \frac{(\nu_0+\nu_k)^4}{(\nu_0-\nu_k)^4} e^{-h\nu_k/kT} \qquad (2.4.3)$$

Os resultados experimentais estão em boa concordância com essa expressão.

2.5 Polarizabilidade e intensidade de radiação (clássica) de um dipolo induzido

O tratamento matemático da radiação espalhada é mais complexo do que o referente à emissão ou absorção ordinária. Faremos aqui apenas a abordagem clássica.

A intensidade total de radiação de um dipolo oscilante obtida pelas equações do eletromagnetismo é:

$$I_t = \frac{16\pi^4\nu^4}{3c^3} P_0^2 \qquad (2.5.1)$$

onde ν é a frequência de oscilação da luz emitida, c é a velocidade da luz e P_0 é a amplitude de oscilação do dipolo induzido:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 \cos 2\pi\nu t \qquad (2.5.2)$$

sendo $\vec{P}_0$ um vetor, considerando um referencial (x,y,z), fixo no laboratório, podemos escrever:

$$P_0^2 = P_{ox}^2 + P_{oy}^2 + P_{oz}^2 \qquad (2.5.3)$$

Supondo que não há uma direção privilegiada para a orientação da molécula no referencial (x,y,z) em média as três componentes devem ser iguais, de tal modo que:

$$P_0^2 = 3P_{ox}^2 = 3P_{oy}^2 = 3P_{oz}^2 \qquad (2.5.4)$$

Em 2.5.3 $P_0^2 = \frac{1}{3}P_0^2 + P_{oy}^2 + P_{oz}^2$, portanto

$$P_0^2 = \frac{3}{2}(P_{oy}^2 + P_{oz}^2) \qquad (2.5.5)$$

Assim, da intensidade total 2.5.1 a radiação emitida de um ângulo sólido unitário centrado no eixo x pode ser escrita, usando 2.5.5 :

$$I = \frac{1}{4\pi}\frac{16\pi^4\nu^4}{3c^3}\frac{3}{2}\left(P_{oy}^2 + P_{oz}^2\right) \qquad \text{ou}$$

$$I = \frac{2\pi^3\nu^4}{c^3}\left(P_{oy}^2 + P_{oz}^2\right) \qquad (2.5.6)$$

Na equação 2.3.6 $\vec{P} = \alpha\vec{E}$ se a molécula que contém o momento de dipolo induzido é isotrópica, $\vec{P}$ é paralelo a $\vec{E}$ e a polarizabilidade α é um escalar. Neste caso a radiação emergente da molécula na direção x é polarizada, tendo seu vetor campo elétrico na direção da projeção de $\vec{E}$ sobre o plano y,z. No caso geral de uma molécula anisotrópica, valem as expressões 2.3.7, onde as quantidades α_{ij} (i, j = x, y, z) são independentes das componentes de $\vec{E}$ (para campos não muito intensos), mas dependem da orientação da molécula em relação ao referencial (x, y, z) e $\vec{P}$ não é paralelo a $\vec{E}$. Entretanto, existe sempre um referencial (X, Y, Z) ligado à molécula, tal que as expressões 2.3.7 adquirem nele a forma simples:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_x E_x \\ P_y &= \alpha_y E_y \\ P_z &= \alpha_z E_z \end{aligned} \tag{2.5.7}$$

Esses eixos, são chamados eixos principais de polarizabilidade e as quantidades α_X, α_Y, α_Z são os valores principais de polarizabilidade. Para o caso isotrópico é evidente que $\alpha_X = \alpha_Y = \alpha_Z = \alpha$. Esses eixos são os mais convenientes para a discussão do dipolo induzido.

2.5.1 Intensidade da luz espalhada em termos da polarizabilidade

Pretendemos agora deduzir expressões para a intensidade da luz espalhada, usando 2.5.6 e substituindo P^2_{oy}, P^2_{oz} por termos apropriados. Na substituição vão aparecer as componentes do campo elétrico, que serão depois substituídas pela intensidade da radiação incidente. No que segue, a discussão far-se-á com base nas figuras 2.5.1 e 2.5.2. A direção de propagação da luz incidente coincide com o eixo y, enquanto que a direção de observação é o eixo x. A molécula excitada está na origem do referencial, que é fixo no laboratório.

Se a luz incidente é polarizada, com $\vec{E}$ paralelo a x (2.5.1), a intensidade total espalhada ao longo do eixo x é designada por I_T (obs. $\|$) isto é: intensidade total observada paralelamente ao campo incidente.

Se $\vec{E}$ é paralelo a z (2.5.2), a intensidade total espalhada ao longo de x é I_T(obs.$\perp$) isto é: intensidade total observada perpendicularmente ao campo incidente. Neste caso, podemos ainda, por meio de um polaroide colocado em A, separar apenas a parte da radiação espalhada cujo campo elétrico é paralelo ao da radiação incidente. Podemos chamar essa parte de intensidade $I_{||}$(obs.$\perp$) isto é: intensidade parcial da radiação espalhada, polarizada paralelamente ao campo incidente e observada perpendicularmente ao campo incidente. Utilizando a 2.5.5 e as 2.3.7, notando que na 2.5.1, $E = E_x$, $E_y = E_z = 0$ e na 2.5.2, $E = E_z$, $E_x = E_y = 0$,

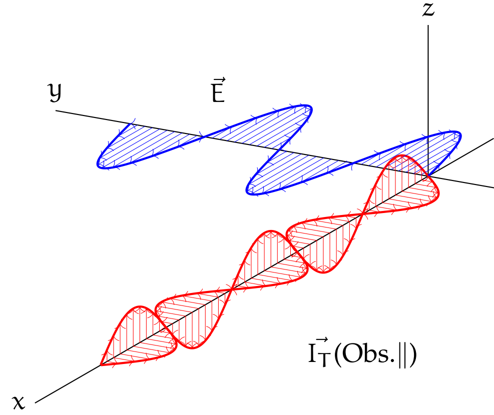


Figura 2.5.1: I_T (obs. $|\,\|$) isto é: intensidade total observada paralelamente ao campo incidente (vermelho). Em azul a luz incidente polarizada, paralela a x.

$$\begin{aligned} I_T(\text{obs. } \|) &= \frac{2\pi^3\nu^4}{c^3}\left(\alpha_{yx}^2 + \alpha_{zx}^2\right) E_o^2 \\ I_T(\text{obs. } \perp) &= \frac{2\pi^3\nu^4}{c^3}\left(\alpha_{yz}^2 + \alpha_{zz}^2\right) E_o^2 \\ I_\|(\text{obs. } \perp) &= \frac{2\pi^3\nu^4}{c^3}\alpha_{zz}^2 E_o^2 \end{aligned} \tag{2.5.8}$$

Da teoria eletromagnética, a intensidade da radiação incidente é dada por:

$$I_o = \frac{c}{8\pi} E_o \tag{2.5.9}$$

que introduzida nas 2.5.8 produz as equações:

$$\begin{aligned} I_T(\text{obs. } \|) &= \frac{16\pi^4\nu^4}{c^4} I_o\left(\alpha_{yx}^2 + \alpha_{zx}^2\right) \\ I_T(\text{obs. } \perp) &= \frac{16\pi^3\nu^4}{c^4} I_o\left(\alpha_{yz}^2 + \alpha_{zz}^2\right) \\ I_\|(\text{obs. } \perp) &= \frac{16\pi^3\nu^4}{c^4} I_o\alpha_{zz}^2 \end{aligned} \tag{2.5.10}$$

As 2.5.10 completam a proposição do início deste item. No entanto apresentam dois inconvenientes:

1. foram deduzidas para uma única molécula;
2. envolvem as componentes de α referidas ao referencial fixo do laboratório, sujeitas portanto a variações conforme a posição que a molécula assume nesse referencial.

A objeção (1) é levantada se multiplicarmos as 2.5.10 pelo número de moléculas, N, supostas no estado gasoso e fizermos as médias das componentes α_{ij}^2

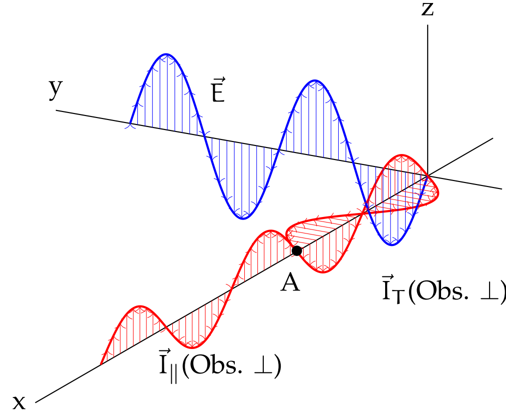


Figura 2.5.2: I_T(obs.⊥) é a intensidade total observada perpendicularmente ao campo incidente (vermelho). Em azul a luz incidente polarizada, paralela a z.

sobre todas as possíveis orientações dos eixos principais de polarizabilidade com relação aos eixos (x,y,z). A (2) é resolvida fazendo-se a transformação dos α_{ij} nos α_i (grandezas intrínsecas da molécula, independentes do referencial do laboratório) através da mudança de referencial $(x, y, z) \to (X, Y, Z)$.

Não faremos esses cálculos aqui, mas damos abaixo as expressões obtidas para as intensidades, que substituem as 2.5.10.

$$\begin{aligned} I_T(\text{obs. } \|) &= \frac{16\pi^4\nu^4}{15c^4} N I_o \left(2\sum \alpha_i^2 - 2\sum_{i<j} \alpha_i\alpha_j \right) \\ I_T(\text{obs. } \perp) &= \frac{16\pi^3\nu^4}{15c^4} N I_o \left(4\sum \alpha_i^2 + \sum_{i<j} \alpha_i\alpha_j \right) \\ I_{\|}(\text{obs. } \perp) &= \frac{16\pi^3\nu^4}{15c^4} N I_o \left(3\sum \alpha_i^2 + 2\sum_{i<j} \alpha_i\alpha_j \right) \end{aligned} \tag{2.5.11}$$

Num tensor simétrico do tipo de α definem-se as grandezas: parte esférica, dada por $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$ e termo de anisotropia β, expresso por

$$\beta^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2\right]$$

Substituindo os $\alpha_i$em 2.5.11 por α e β resulta:

$$\begin{aligned} I_T(\text{obs. } \|) =& K\frac{2\beta^2}{15} \\ I_T(\text{obs. } \perp) =& K\frac{45\alpha^2 + 7\beta^2}{45} \\ I_{\|}(\text{obs. } \perp) =& K\frac{45\alpha^2 + 4\beta^2}{45} \end{aligned} \tag{2.5.12}$$

onde

$$K = \frac{16\pi^4\nu^4}{c^4} N I_o$$

2.5.2 Fator (razão) de despolarização

Parâmetros muito importantes na interpretação dos espectros Raman são os fatores (ou razões) de despolarização ρ_ℓ ou ρ_n definidos como os quocientes da intensidade espalhada cujo campo elétrico é paralelo à direção de incidência (figs. 2.5.1 e 2.5.2) e da intensidade cujo campo elétrico é paralelo ao campo elétrico incidente. Se a luz incidente é polarizada no plano (y,z) da Fig. 2.5.2 e a observação é feita ao longo de x, calcula-se ρ_ℓ, conforme a prescrição acima; levando em conta que $I_t(\text{obs } \perp)$ pode ser decomposta nas componentes ao longo de z e de y, isto é: I_T(obs. $\perp$) = $I_{||}$(obs. $\perp$) + $I_\perp$(obs. $\perp$), ou seja, I_T(obs. $\perp$) é o numerador do nosso quociente, pois é a radiação espalhada polarizada na direção do feixe incidente. Então:

$$\rho_\ell = \frac{I_\perp(\text{obs. } \perp)}{I_{||}(\text{obs. } \perp)} = \frac{I_T(\text{obs. } \perp) - I_{||}(\text{obs. } \perp)}{I_{||}(\text{obs. } \perp)} \tag{2.5.13}$$

Substituindo as 2.5.12 em 2.5.13 resulta:

$$\rho_l = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2} \tag{2.5.14}$$

Que é o fator de despolarização quando a luz incidente é polarizada. O plano de polarização da radiação incidente pode ser ajustado no laboratório, de modo que a geometria da 2.5.2 é sempre válida.

Se a luz incidente não é polarizada podemos considerar o seu campo elétrico como a resultante de duas componentes, ao longo de x e de z e temos então as representações das figuras 2.5.1 e 2.5.2 respectivamente.

Notemos que na 2.5.1 podemos escrever

I_T(obs. $||$) = $I_{||}$(obs. $||$) + $I_\perp$(obs. $||$)

e como esta radiação não é polarizada podemos escrever

$I_{||}$(obs. $||$) = $I_\perp$(obs. $||$)=$\frac{1}{2}I_T$(obs. $||$)

(o mesmo não acontece com I_T(obs. $\perp$) pois esta origina-se do campo elétrico incidente que está na direção de z e que, portanto, não é circularmente simétrico ao redor de x).

Agora, seguindo a "receita", o fator de despolarização pode ser escrito:

$$\rho_n = \frac{I_T(\text{obs. } \perp) - I_{||}(\text{obs. } \perp) + \frac{1}{2}I_T(\text{obs.}||)}{I_{||}(\text{obs. } \perp) + \frac{1}{2}I_T(\text{obs.}||)}$$

ou

$$\rho_n = \frac{6\beta^2}{45\alpha^2 + 7\beta^2} \tag{2.5.15}$$

Que é o fator de depolarização quando a luz incidente não é polarizada.

Referências Bibliográficas

[1] RUARK, A. E. & UREY, H.C. Atoms, Molecules and Quanta, McGraw-Hill Book Company Inc, New York, (1930).

[2] WILSON-JR.,E.B.;DECIUS, J.C.; CROSS, P.C. Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1955).

[3] HERZBERG, G. Molecular Spectra and Molecular Structure, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, (1954).

[4] WOODWARD,L.A. Introduction to the theory of molecular vibrations and vibration spectroscopy, Oxford Universitary Press, 1972.

Capítulo 3

Espectros vibracionais Raman e Infravermelho

3.1 Simetria Molecular

As propriedades de simetria de uma molécula na sua configuração de equilíbrio são descritas através de certos elementos de simetria, aos quais associamos operações de simetria correspondentes. Os elementos de simetria podem ser classificados como: planos de reflexão, eixos de rotação, centro de inversão e eixos rotação-reflexão.

Uma operação de simetria é definida como uma operação que executada no modelo molecular da molécula, na sua configuração de equilíbrio, produz uma nova configuração indistinguível da original.

Julgamos mais conveniente neste capítulo, introduzir os conceitos através de um exemplo, o da molécula PCl_3 .

Consideremos as propriedades de simetria da molécula de PCl_3, cujo modelo está representado abaixo:

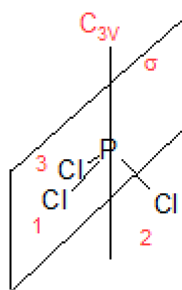


Figura 3.1.1: PCl_3

O primeiro elemento de simetria é um eixo de rotação de ordem 3, designado como C_3. Associadas com este eixo existem duas operações de simetria: a primeira, chamada de operação C_3, é uma rotação de 120° no sentido anti-horário em torno de C_3 (uma operação C_p corresponde a uma rotação de $2\pi/p$). Obviamente esta operação deixa invariante o átomo de P, mas desloca o átomo de Cl (1) para a posição originalmente ocupada pelo átomo de Cl (2), o átomo de Cl (2) para a posição originalmente ocupada pelo átomo de Cl (3) e o átomo de Cl (3) para a posição originalmente ocupada pelo átomo de Cl (1). Desta maneira cada um dos átomos de Cl é substituído por outro completamente equivalente. Podemos resumir o efeito da operação C_3 da seguinte maneira:

$$C_3 \begin{cases} \text{o átomo de P permanece invariante} \\ \text{O átomo de Cl(1) é substituído pelo átomo de Cl(3)} \\ \text{O átomo de Cl(2) é substituído pelo átomo de Cl(1)} \\ \text{O átomo de Cl(3) é substituído pelo átomo de Cl(2)} \end{cases}$$

A segunda operação de simetria associada com o eixo C_3 é uma rotação de 240°; é equivalente a duas operações C_3 consecutivas e é designada por C_3^2.

O efeito da operação C_3^2 pode ser resumido como:

$$C_3^2 \begin{cases} \text{o átomo de P permanece invariante} \\ \text{O átomo de Cl(1) é substituído pelo átomo de Cl(2)} \\ \text{O átomo de Cl(2) é substituído pelo átomo de Cl(3)} \\ \text{O átomo de Cl(3) é substituído pelo átomo de Cl(1)} \end{cases}$$

Existe uma nomenclatura alternativa à que foi utilizada aqui, onde C_3 e C_3^2 são denominados C_3^+ e C_3^-, respectivamente.

Em princípio poderíamos pensar em uma outra operação de simetria envolvendo o eixo C_3, que seria a operação C_3^3. Esta operação corresponde a uma rotação de 360°, ou seja, deixa todos os átomos invariantes. Esta operação trivial é chamada de identidade, recebendo o símbolo E (ou I).

Além do eixo C_3a molécula de PCl_3, possui outros elementos de simetria (σ_{v1}, σ_{v2} e σ_{v3}), que contém o eixo C_3 e o átomo 1, 2 ou 3 respectivamente. Cada um desses planos tem uma operação de simetria associada , ou seja, a reflexão dos átomos pelo plano. Essas operações recebem os mesmos símbolos que os correspondentes elementos de simetria e o efeito de cada uma delas está resumido a seguir:

$$\sigma_{v1} \begin{cases} \text{o átomo de P permanece invariante} \\ \text{O átomo de Cl(1) permanece invariante} \\ \text{O átomo de Cl(2) é substituído pelo átomo de Cl(3)} \\ \text{O átomo de Cl(3) é substituído pelo átomo de Cl(2)} \end{cases}$$

$$\sigma_{v2} \begin{cases} \text{o átomo de P permanece invariante} \\ \text{O átomo de Cl(2) permanece invariante} \\ \text{O átomo de Cl(1) é substituído pelo átomo de Cl(3)} \\ \text{O átomo de Cl(3) é substituído pelo átomo de Cl(1)} \end{cases}$$

$$\sigma_{v3} \begin{cases} \text{o átomo de P permanece invariante} \\ \text{O átomo de Cl(3) permanece invariante} \\ \text{O átomo de Cl(1) é substituído pelo átomo de Cl(2)} \\ \text{O átomo de Cl(2) é substituído pelo átomo de Cl(1)} \end{cases}$$

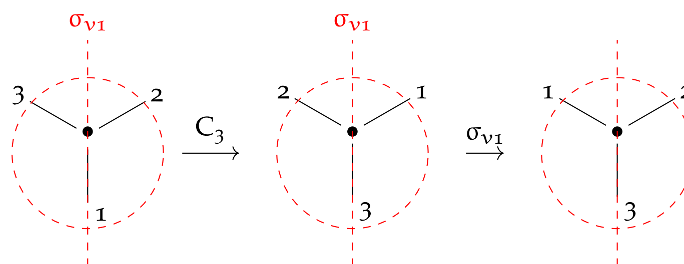


Figura 3.2.1:

Desta maneira completamos as 6 operações de simetria da molécula de PCl_3: E, C_3, C_3^2, σ_{v1}, σ_{v2} e σ_{v3}. Outras moléculas podem possuir outros elementos de simetria, com as correspondentes operações de simetria. Assim, temos:

- eixos rotacionais C_2, C_3, C_4 e C_6 (de modo geral, C_p, rotação de $2\pi/p$)
- centro de simetria (i), cuja operação associada é uma reflexão de todos os átomos da molécula através dele
- eixos de rotação-reflexão, S_p (também chamados de eixos impróprios), cuja operação de simetria associada consiste de uma rotação através de eixo C_p, seguida de reflexão num plano perpendicular ao eixo.

3.2 Produtos de operações de Simetria

Se realizarmos uma operação de simetria R seguida de uma outra operação de simetria S, o resultado corresponde a uma outra operação de simetria designada pelo produto SR. No exemplo considerado, examinando o efeito de C_3 seguido de σ_{v1}, teremos:

ou seja, o efeito global das duas operações de simetria consecutivas é:

$$\sigma_{v1}C_3 \begin{cases} \text{o átomo 1 é substituído pelo átomo 3} \\ \text{o átomo 3 é substituído pelo átomo 1} \\ \text{o átomo 2 permanece na sua posição} \end{cases}$$

O átomo de P permanece, como já vimos anteriormente, sempre invariante.

A operação produto é então equivalente à operação σ_{v2} e portanto podemos escrever: $\sigma_{v1}C_3 = \sigma_{v2}$, sendo as operações no produto efetuadas da direita para a esquerda. Neste exemplo primeiro se efetua a operação C_3 e em seguida a σ_{v1}. Em geral SR $\neq$RS; no presente exemplo, $C_3\sigma_{v1} = \sigma_{v3}$ e portanto $C_3\sigma_{v1} \neq \sigma_{v1}C_3$.

Essas informações concernentes ao produto de operações de simetria podem ser resumidas na tabela 3.1, para o PCl_3. Para o produto $C_3\sigma_{v1}$, por exemplo, lê-se C_3 na coluna e σ_{v1} na linha.

	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
E	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}
σ_{v1}	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}	E	C_3	C_3^2
σ_{v2}	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}	C_3^2	E	C_3
σ_{v3}	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}	C_3	C_3^2	E

Tabela 3.1: Produtos das operações de simetria

A inspeção da 3.1 mostra que o símbolo E aparece uma única vez em cada linha e em cada coluna. Assim, para cada operação R deve existir uma operação S, tal que SR = E. Isto, por sua vez, significa que a operação S "desfaz" o efeito da operação R, ou seja, a operação S é a inversa da operação R, ou S = R^{-1}.

3.3 Operações de Simetria e Grupos de Ponto

Um conjunto de elementos (tal como o conjunto de operações de simetria de uma molécula) deve satisfazer as seguintes condições, para constituir um grupo no sentido matemático:

1. o conjunto deve conter a operação identidade, E, com a propriedade RE=ER=R, para qualquer operação R do grupo.
2. o produto SR de quaisquer dois elementos do grupo deve ser também um elemento do grupo.
3. todo elemento R deve ter um inverso R^{-1}, que também é um elemento do grupo, tal que $RR^{-1} = R^{-1}R = E$.
4. os produtos de elementos devem satisfazer a lei associativa, tal que T(SR) = (TS)R.

O conjunto de operações de simetria que se aplicam para uma molécula na sua configuração de equilíbrio constitui um *grupo de ponto*. Cada grupo de ponto é designado por um símbolo conveniente; a molécula de PCl_3 pertence ao grupo de ponto C_{3v}.

Já vimos que as condições 1, 2 e 3 são satisfeitas pelo conjunto de operações de simetria da molécula de PCl_3. Usando a tabela de multiplicação podemos constatar que a condição 4 também é verificada. Por exemplo:

$$C_3^2(\sigma_{v1}C_3) = C_3^2\sigma_{v2} = \sigma_{v3}$$

$$(C_3^2\sigma_{v1})C_3 = \sigma_{v2}C_3 = \sigma_{v3}$$

portanto,

$$C_3^2(\sigma_{v1}C_3) = (C_3^2\sigma_{v1})C_3$$

3.4 Representação das operações de simetria por matrizes

Até o momento, discutimos a aplicação das operações de simetria da molécula na sua configuração de equilíbrio. Podemos agora considerar o efeito dessas operações nos vetores que representam os *deslocamentos* dos átomos em relação à posição de equilíbrio.

Considerando um deslocamento genérico do átomo de P, vamos expressar esse deslocamento em função de um conjunto base ortogonal, formado por 3 vetores unitários $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$.

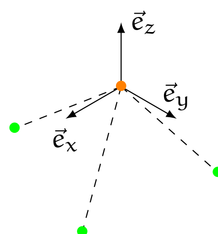


Figura 3.4.1:

Esse deslocamento do átomo de P pode ser descrito por coordenadas cartesianas de deslocamento Δx_4, Δy_4 e Δz_4, na base escolhida.

Cada uma das 6 operações de simetria será agora representada por uma matriz 3 x 3. A matriz que representa o efeito de uma rotação através de um ângulo Φ(matriz de rotação), é dada por:

$$\begin{bmatrix} \cos\Phi & \text{sen}\Phi & 0 \\ -\text{sen}\Phi & \cos\Phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

No caso do PCl_3 Φ é 120° e a operação de rotação aplicada ao átomo P pode ser representada:

$$\begin{bmatrix} \Delta x_4' \\ \Delta y_4' \\ \Delta z_4' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_4 \\ \Delta y4 \\ \Delta z_4 \end{bmatrix} \tag{3.4.1}$$

onde $\Delta x_4'$, $\Delta y_4'$ e $\Delta z_4'$ são as coordenadas após a operação C_3. Analogamente para a operação C_3^2, teremos:

$$\begin{bmatrix} \Delta x_4' \\ \Delta y_4' \\ \Delta z_4' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_4 \\ \Delta y_4 \\ \Delta z_4 \end{bmatrix} \tag{3.4.2}$$

No caso da operação identidade a matriz de transformação será a matriz identidade:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.4.3}$$

Para a operação σ_{v1}, notamos que a operação não afeta Δy_4 e Δz_4 e troca o sinal de Δx_4, portanto a matriz de transformação será:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.4.4}$$

Para obter as matrizes de transformação σ_{v2} e σ_{v3} podemos usar a tabela de multiplicação do grupo C_{3v}. Assim, $\sigma_{v2} = C_3^2\sigma_{v1}$, ou:

$$\begin{bmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Analogamente, $\sigma_{v3} = C_3\sigma_{v1}$ e a matriz para σ_{v3} será:

$$\begin{bmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Dessa maneira, chegamos ao conjunto completo de matrizes de transformação para os vetores de deslocamento do átomo de P, uma para cada operação de simetria da molécula de PCl_3 . É importante notar que essas matrizes são *ortogonais* e que os elementos dependem da particular base escolhida. Entretanto, todas as matrizes 3x3 que representam uma particular operação de simetria são *equivalentes*.

3.5 Efeito de operações de Simetria no Espaço de Configurações

Consideremos uma distorção genérica da molécula PCl_3 , na qual todos os átomos estão deslocados de suas posições de equilíbrio. Para cada átomo, escolhemos 3 vetores base unitários e combinamos as 4 bases tridimensionais numa única base ortonormal, para formar um espaço de configuração de 12 dimensões.

O vetor que representa a distorção molecular neste espaço terá 12 coordenadas: Δx_1, Δy_1, Δz_1 para o deslocamento do átomo 1; Δx_2, Δy_2, Δz_2 para o deslocamento do átomo 2 e assim por diante. Consideremos, por exemplo, o efeito sobre essas coordenadas (e portanto sobre o vetor deslocamento no espaço de configuração) da operação C_3.

No que diz respeito ao átomo de P (átomo 4) já analisamos o efeito da operação C_3 sobre um vetor deslocamento genérico definido por x_4, y_4, e z_4 (1).

O vetor deslocamento em questão continua associado com o átomo 4, sofrendo apenas uma rotação em torno do eixo de simetria. O efeito sobre os vetores deslocamento associados com os átomos de Cl não é tão simples. Já vimos que a operação C_3 aplicada à molécula PCl_3 na sua configuração de equilíbrio leva os átomos das posições 1, 2 e 3 para as posições 2, 3 e 1, respectivamente.

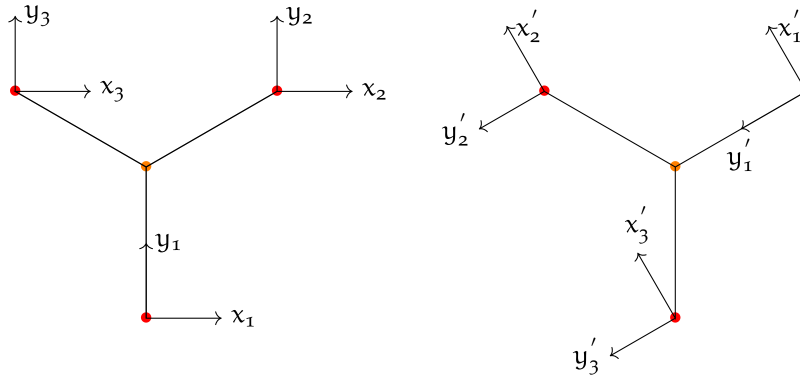


Figura 3.5.1:

As coordenadas cartesianas de deslocamento devem acompanhar o átomo na sua mudança de posição, devido à operação de simetria, e após a operação elas são expressas em função das coordenadas do átomo que ocupava originalmente esta posição. Assim, pela operação C_3 os átomos de Cl(1), Cl(2), Cl(3) e as respectivas coordenadas de deslocamento são levadas às novas posições, como ilustrado na figura 3.5.1 .

A matriz de transformação teria a forma

$$\begin{bmatrix} 1' \\ 2' \\ 3' \\ 4' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & (\,) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\,) & 0 \\ (\,) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (\,) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix}$$

ou explicitamente:

$$\begin{bmatrix} \Delta x_1' \\ \Delta y_1' \\ \Delta z_1' \\ \Delta x_2' \\ \Delta y_2' \\ \Delta z_2' \\ \Delta x_3' \\ \Delta y_3' \\ \Delta z_3' \\ \Delta x_4' \\ \Delta y_4' \\ \Delta z_4' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} & & & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & & & & & & \\ & & & -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & & & & & & \\ & & & 0 & 0 & 1 & & & & & & \\ & & & & & & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & & & \\ & & & & & & -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & & & \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 & & & \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & & & & & & & & & \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & & & & & & & & & \\ 0 & 0 & 1 & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ & & & & & & & & & -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta y_1 \\ \Delta z_1 \\ \Delta x_2 \\ \Delta y_2 \\ \Delta z_2 \\ \Delta x_3 \\ \Delta y_3 \\ \Delta z_3 \\ \Delta x_4 \\ \Delta y_4 \\ \Delta z_4 \end{bmatrix}$$

Todos os elementos da matriz não escritos são nulos. A matriz quadrada resultante é uma representação 12 x 12 da operação C_3 para o PCl_3. Outras matrizes 12 x 12 podem ser derivadas para cada uma das outras operações de simetria do grupo de ponto em questão. Note-se que se a escolha da base tivesse sido outra obteríamos matrizes diferentes mas equivalentes.

3.6 Representação Matricial de um Grupo

Vimos que as operações de simetria de um grupo podem ser representadas por matrizes de transformação. Essas matrizes são expressões analíticas das operações de simetria e constituem a *representação* do grupo. Assim as operações de simetria podem ser representadas por matrizes que podem ser combinadas pelas regras ordinárias de multiplicação; os resultados correspondem aos produtos de elementos do grupo. Essas matrizes formam um grupo isomorfo com o grupo das operações de simetria e o conjunto completo de matrizes, para todas as operações do grupo constituem uma *representação do grupo*.

3.6.1 Representações Irredutíveis de um grupo

Quanto aplicamos as operações do grupo C_{3v} à molécula de PCl_3 utilizando como base as coordenadas cartesianas de deslocamento obtivemos para cada operação uma matriz de transformação 12 x 12. O conjunto dessas matrizes constituem uma representação do grupo. Contudo, se examinamos em particular a matriz para a operação C_3 aplicada ao átomo de P:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

vemos que ela se apresenta fatorada num bloco 2 x 2 e num bloco 1 x 1.

Quando uma matriz é susceptível de sofrer fatorações desse tipo ela é dita *redutível*. Quando ela se encontra numa forma que não pode ser mais reduzida (como o bloco 1 x 1 acima) ela é dita *irredutível*. A escolha conveniente da base pode levar à matrizes irredutíveis e cada conjunto completo dessas matrizes, para todas as operações de simetria do grupo, constituirá uma representação irredutível. Como exemplo, a aplicação das operações de simetria a um vetor deslocamento do centro de massas representando a translação da molécula na direção z (direção do eixo C_3) dará as seguintes matrizes (bloco 1 x 1), considerando que essas operações deixam este vetor inalterado:

Operação	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
Matriz de transformação	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)

O conjunto dessas matrizes constitui uma representação irredutível totalmente simétrica. Esta representação (ou espécie de simetria) costuma-se designar por A_1

Considerando o vetor R_z aplicado ao centro de massa, representando o momento angular de uma rotação ao redor do eixo z (C_3), a aplicação das operações de simetria E, C_3 e C_3^2 deixará esse vetor inalterado. As reflexões pelos planos de simetria σ_{v1}, σ_{v2} e σ_{v3} irão mudar o sentido da rotação e, portanto do vetor R_z. As matrizes de transformação serão (1) para as três primeiras operações e (-1) para as três últimas. Obtém-se a representação:

E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
A_1	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]
A_2	[1]	[1]	[1]	[-1]	[-1]	[-1]
E	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$

Tabela 3.2:

Costuma-se designar por A_2 esta representação que mostra anti-simetria nos planos.

De modo análogo ao que foi feito para a translação T_z, se tentarmos efetuar translações no plano xy, pelos vetores T_x e T_y, veremos que as matrizes de transformação não serão mais tão simples, isto é, com sentido inalterado (1) ou oposto (-1). A operação C_3 aplicada a T_x resulta numa combinação dos vetores T_xe T_y. Isto significa que T_x e T_y devem ser considerados conjuntamente e não mais em separado. As operações E, C_3 e σ_{v1}, por exemplo, aplicadas a este par T_x, T_y podem ser escritas pelas equações matriciais:

$$E\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \end{pmatrix}; C_3\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \end{pmatrix};$$

$$\sigma_{v1} = \begin{pmatrix} T_x \\ T_y \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \end{pmatrix}.$$

A equivalência das coordenadas x e y no grupo C_{3v} indica que elas são degeneradas. Neste caso a degenerescência é dupla e as matrizes são de dimensão 2 x 2. A representação que se obtém dessa espécie duplamente degenerada é designada por E.

As representações para as três espécies de simetria do grupo C_{3v} são mostradas na Tabela 3.2

Espécies triplamente degeneradas só podem ocorrer se as três direções do espaço físico forem simetricamente equivalentes. É o caso dos grupos de ponto cúbicos, por exemplo o grupo T_d(tetraedro regular), ao qual pertence a molécula Cl_4 e o grupo O_h(octaedro regular), ao qual pertence a molécula SF_6.

3.7 Caracteres das matrizes das representações irredutíveis

O caráter de uma matriz é dado pela soma de elementos diagonais e tem a propriedade de ser invariante por transformação de base. Como resultado, todas matrizes equivalentes (representando mesma operação de simetria, mas diferentes escolhas de base) devem ter o mesmo caráter.

Consequentemente, na aplicação de teoria de grupo ao problema de vibrações moleculares é suficiente conhecer os caracteres das matrizes que formam as representações irredutíveis, o que é uma valiosa simplificação.

Em resumo, a teoria de grupo mostra que todas as representações matriciais de um grupo particular (independente da escolha da base ou da dimensão da matriz) podem ser decompostos em representações irredutíveis pertencentes a um número determinado de espécies de simetria. Em segundo lugar, mostra que o fato dessas matrizes não serem únicas é irrelevante, uma vez

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}	
A_1	1	1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	1	-1	-1	-1	R_z
E	2	-1	-1	0	0	0	$(T_x, T_y); (R_{x,}, R_y)$

Tabela 3.3:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(T_x, T_y); (R_{x,}, R_y)$

Tabela 3.4:

que somente seus caracteres precisam ser conhecidos e esses são únicos.

Na aplicação de teoria de grupo a problemas de vibrações moleculares é conveniente tabelar os caracteres das matrizes das representações irredutíveis pertencentes às diferentes espécies de simetria de grupo. Uma forma preliminar dessa tabela, para o grupo C_{3v}, é mostrada na Tabela 3.3 (que pode ser deduzida da Tabela 3.2).

O exame desta tabela mostra que para qualquer das representações irredutíveis os caracteres para as duas operações de rotação são sempre iguais, o mesmo acontecendo para as três operações de reflexão. Dizemos que as operações C_3 e C_3^2 formam uma *classe de operações* e que σ_{v1}, σ_{v2} e σ_{v3} formam outra classe.

Como consequência da existência dessas classes de operações as tabelas de caracteres podem ser simplificadas. Em vez de se colocar os caracteres para todas as operações é suficiente escrever somente os caracteres para diferentes classes, indicando no topo de cada coluna da tabela o número de operações de cada classe. A tabela 3.3 pode ser reescrita na forma da tabela 3.4.

3.8 Ortonormalidade das Representações Irredutíveis

As representações irredutíveis podem ser pensadas como vetores ortogonais, isto é, seus elementos se comportam como componentes de vetores ortogonais. Isto significa que, se $\Gamma_i(R)_{mn}$representa um elemento da m-ésima linha e n-ésima coluna da matriz da $R^{\text{ésima}}$ operação de simetria de da representação irredutível Γ_i, a somatória para todas as operações do grupo:

$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_j(R)_{pq} = 0$, se $i \neq j$ ou se, para $i = j$, tivermos $m \neq p$ ou $n \neq q$.

Como exemplo, considerando a tabela 3.2 resulta:

$$\sum_R \Gamma_{A_1}(R)_{11}\Gamma_E(R)_{12} = (1 \times 0) + (1 \times \sqrt{3}/2) + (1 \times -\sqrt{3}/2) + (1 \times 0) + (1 \times \sqrt{3}/2) + (1 \times -\sqrt{3}/2) = 0$$

Analogamente:

$$\sum_R \Gamma_E(R)_{11}\Gamma_E(R)_{12} = (1\times 0) + (-1/2\times \sqrt{3}/2) + (-1/2\times -\sqrt{3}/2) + \\ + (1\times 0) + (1/2\times\sqrt{3}/2) + \\ + (1/2\times -\sqrt{3}/2) = 0.$$

Além de ortogonais as representações irredutíveis são normalizadas no sentido que: $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_i(R)_{mn} = g/L_i$, onde g é a ordem do grupo (número de operações do grupo) e L_i é a dimensão (ou degenerescência) da i-ésima representação irredutível.

Como exemplo:

$$\sum_R \Gamma_{A_2}(R)_{11}\Gamma_{A_2}(R)_{11} = (1)^2 + (1)^2 + (1)^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + \\ + (-1)^2 = 6$$

$$\sum_R \Gamma_E(R)_{12}\Gamma_E(R)_{12} = (0)^2 + (\sqrt{3}/2)^2 + (-\sqrt{3}/2)^2 + (0)^2 + \\ + (\sqrt{3}/2)^2 + (-\sqrt{3}/2)^2 = 6/2 = 3.$$

3.9 Ortonormalidade dos caracteres das representações irredutíveis

Do mesmo modo que as representações irredutíveis os caracteres das matrizes dessas representações também se comportam como vetores ortogonais:

$$\sum_R \chi_i\,(R)\,\chi_j(R) = 0 \quad (i \neq j) \tag{3.9.1}$$

e normalizados:

$$\sum_R \chi_i\,(R)\,\chi_i(R) = \sum_R [x_i(R)]^2 = g \tag{3.9.2}$$

onde g é a ordem do grupo.

Como exemplo, considerando a tabela 3.3:

$$\sum_R \chi_{A_1}(R)\chi_E(R) = (1\times 2) + (1\times -1) + (1\times -1) + (1\times 0) \\ + (1\times 0) + (1\times 0) = 0$$

(condição de ortonormalidade)

$$\sum_R [\chi_{A_2}(R)]^2 = (1)^2 + (1)^2 + (1)^2 + (-1)^2 + (-1)^2 \\ + (-1)^2 = 6$$

(condição de normalização)

3.10 Estrutura das Representações Redutíveis

Para passar de uma representação redutível para uma representação irredutível devemos efetuar uma mudança de base; nesta transformação os caracteres das matrizes permanecem invariantes, isto é, o caráter original de cada matriz (antes da redução) deve ser igual à soma dos caracteres de todos blocos na forma diagonal, totalmente reduzida. Com isto é possível deduzir a estrutura da representação redutível, ou seja, o número de vezes que cada representação irredutível ocorre na representação redutível.

Se $\chi(R)$ é o caráter da representação redutível para a operação R e $\chi_j(R)$ é o caráter para a operação R na j-ésima representação irredutível, sendo $n_1, n_2, \ldots, n_j \ldots$ o número de vezes que cada caráter $\chi_j(R)$ está contido em $\chi(R)$ podemos escrever:

$$\chi(R) = \sum_j n_j \chi_j(R).$$

Multiplicando ambos membros por $\chi_\gamma(R)$ e somando para todas as operações de simetria:

$$\sum_R \chi_\gamma(R)\chi(R) = \sum_R \sum_j n_j \chi_\gamma(R)\chi_j(R) \quad (3.10.1)$$

Pela condição de ortogonalidade 3.9.1 resulta:

$$\sum_R \chi_j(R)\chi_\gamma(R) = 0(\gamma \neq j)$$

e pela condição de normalização 3.9.2:

$$\sum_R \chi_\gamma(R)\chi_\gamma(R) = g.$$

A expressão 3.10.1 fica portanto:

$$\sum_R \chi_\gamma(R)\chi(R) = n_\gamma g, \qquad \text{ou} \qquad n_\gamma = \frac{1}{g}\sum_R \chi(R)\chi(R).$$

Considerando as classes, em vez das operações de simetria, esta expressão pode ser reescrita:

$$n_\gamma = \frac{1}{g}\sum_j g_j \chi_j^{(\gamma)} \chi_j. \quad (3.10.2)$$

onde g_j é o número de operações na classe j, χ_j é o caráter da representação redutível para esta classe e $\chi_j^{(\gamma)}$ é o caractere da γ-ésima representação

irredutível para a classe j. n_γ é, como já foi definido, o número de vezes que a representação irredutível γ comparece na representação redutível.

Para ilustrar a aplicação da equação 3.10.2 consideremos novamente os deslocamentos atômicos na molécula de PCl_3. Precisamos, em primeiro lugar, conhecer os caracteres χ_j; para tanto não é necessário determinar a matriz completa 12 x 12 para cada operação. Examinando a matriz para a operação C_3 (ver 3.5) observa-se que somente os deslocamentos do átomo que não sofre mudança de posição (átomo de P) irão contribuir para o caráter. O caráter total deve portanto depender do número de átomos que não mudam de posição com a operação de simetria.

Podemos distinguir dois tipos de operações:

1. operações próprias, onde só há rotações (ex. C_p, *E*-rotação de 0°);

2. operações impróprias, onde a rotação é seguida de reflexão (ex.:σ,i, S_p).

A matriz de transformação para operação própria aplicada ao sistema de coordenadas cartesianas de deslocamento é, como já vimos,

$$\begin{bmatrix} \cos\phi & \text{sen}\phi & 0 \\ -\text{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

e o caráter é $1 + 2\cos\phi$.

Para a operação imprópria a reflexão num plano perpendicular ao eixo (z) de rotação causará, nesta matriz, uma mudança de sinal de Δz:

$$\begin{bmatrix} \cos\phi & \text{sen}\phi & 0 \\ -\text{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

e o caráter será: $-1 + 2\cos\phi$.

Estes caracteres correspondem à contribuição para χ_j dos átomos que não mudam de posição. Sendo u o número desses átomos, o caráter para uma representação redutível de ordem 3N será $u(1 + 2\cos\phi)$, para operações próprias, e $u(-1 + 2\cos\phi)$, para operações impróprias.

No caso do PCl_3 teríamos, para as três classes de operações, $E : 4(1 + 2) = 12$; $C_3 : 1(1 - 1) = 0$; $\sigma_v : 2(-1 + 2) = 2$.

Escrevendo a tabela de caracteres para o grupo C_{3v} e acrescentando estes resultados temos:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
χ_j	12	0	2

Aplicando a equação 3.10.2 obtém-se:

$$n_{A_1} = \frac{1}{6}\left[(12 \times 1) + 2(0 \times 1) + 3(2 \times 1)\right] = 3$$
$$n_{A_2} = \frac{1}{6}\left[(12 \times 1) + 0 + 3(2 \times -1)\right] = 1$$
$$n_E = \frac{1}{6}\left[(12 \times 2) + 0 + 0\right] = 4$$

A representação assim obtida, costuma-se escrever: $\Gamma = 3A_1 + 1A_2 + 4E$. Como ela é de dimensão 3N contém, além dos movimentos vibracionais, movimentos de rotação e translação da molécula.

3.11 Número de Frequências Vibracionais de uma Molécula

Já foi visto, anteriormente, que as coordenadas normais Q_k são extremamente importantes no tratamento das vibrações moleculares, pois as expressões da energia cinética e potencial em função de Q_k não contém termos cruzados:

$$2T = \sum_k \dot{Q}_k^2 \qquad \text{e} \qquad 2V = \sum_k \lambda_k Q_k^2$$

As propriedades de simetria das coordenadas normais e dos modos normais de vibração é que permitem a aplicação da teoria de grupo aos problemas vibracionais. Para vibrações não degeneradas as coordenadas normais são sempre simétricas (inalteradas) ou antissimétricas (trocam de sinal) com relação a uma operação de simetria da molécula.

A representação de um grupo de ponto baseada num conjunto completo de coordenadas normais deve ser uma representação totalmente reduzida. Contudo, não é necessário conhecer as coordenadas normais para obter a estrutura da representação completamente reduzida; como já foi visto esta pode ser deduzida de qualquer conjunto conveniente de coordenadas como base.

As coordenadas normais envolvendo rotação e translação não se misturam com coordenadas normais envolvendo vibração. Isto permite excluir da representação de dimensão 3N que obtivemos, as rotações e translações. Pela tabela de caracteres (3.3) observa-se que há uma translação em $A_1(T_z)$ e duas em $E(T_x, T_y)$ e uma rotação em $A_2(R_z)$ e duas em $E(R_x, R_y)$. Substituindo a representação destes movimentos obtemos a representação para as vibrações genuínas: $\Gamma_\nu = 2A_1 + 2E$.

Deste modo, sem conhecer as coordenadas normais deduzimos que a molécula de PCl_3 possui quatro frequências vibracionais fundamentais, duas de espécie totalmente simétrica, A_1, e duas de espécie duplamente degenerada, E.

Este resultado pode ser obtido com tratamento análogo ao descrito em 3.10, excluindo a contribuição dos caracteres para rotação e translação. Para o vetor translação o caráter para operações próprias e impróprias continua sendo respectivamente: $(1 + 2\cos\phi)$ e $(-1 + 2\cos\phi)$, enquanto que para operação de rotação-reflexão o vetor do momento angular (rotação) sofre uma

mudança de sentido (na reflexão) mas o sentido de rotação continua o mesmo, implicando numa mudança de sinal do momento angular:

$$p'_x = -p_x \cos\phi - p_y \mathrm{sen}\phi$$
$$p'_y = p_x \mathrm{sen}\phi - p_y \cos\phi$$
$$p'_z = -p$$

sendo a matriz de transformação:

$$\begin{bmatrix} -\cos\phi & -\mathrm{sen}\phi & 0 \\ \mathrm{sen}\phi & -\cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

cujo caráter é $(1 + 2\cos\phi)$.

Subtraindo os caracteres da translação e rotação do caráter obtido para a dimensão 3N obtemos:

$u(1+2\cos\phi) - (1+2\cos\phi) - (1+2\cos\phi) = (u-2)(1+2\cos\phi)$, para operação própria; para operação imprópria temos:

$u(-1+2\cos\phi) - (-1+2\cos\phi) - (1-2\cos\phi) = u(-1+2\cos\phi)$

Com esses novos valores para os caracteres obtemos para a representação 3N - 6 do PCl_3:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	n_γ
A_1	1	1	1	2
A_2	1	1	-1	0
E	2	-1	0	2
χ_j	6	0	2	

aplicando a equação 3.10.2 : $\Gamma_v = 2A_1 + 2E$, onde Γ_v é agora a representação somente para os movimentos vibracionais.

3.11.1 Uso das Coordenadas Internas na Determinação do Número de Vibrações Fundamentais

Vimos que possível partir de um conjunto de coordenadas cartesianas de deslocamento e depois subtrair a contribuição das translações e rotações, para obter as vibrações genuínas.

Podemos, no entanto, excluir as translações e rotações logo no início, usando um conjunto de 3N -6 (ou 3N -5 para moléculas lineares) coordenadas internas.

As coordenadas internas são definidas pelas variações nas distâncias de equilíbrio das ligações químicas e nos ângulos entre estas ligações. Elas podem ser escolhidas de modo a formarem conjuntos mutuamente exclusivos, no sentido que os membros de um mesmo conjunto se transformarem entre si pelas operações de simetria do grupo, mas membros de conjuntos diferentes não se misturarem.

A estrutura das representações em coordenadas internas fornece informações mais detalhadas a respeito do problema vibracional do que as obtidas anteriormente com as coordenadas cartesianas de deslocamento. Ela permite

prever não só o número de vibrações em cada espécie de simetria, mas ter uma ideia do tipo de movimento envolvido nestas vibrações (estiramentos, deformações de ângulos etc.).

Esta representação é obtida de modo semelhante ao que foi efetuado em 3.10, mas o cálculo do caráter da representação redutível dessas coordenadas internas para cada classe de operações é mais simples. Este caráter $\chi_j^{(K)}$ (K designando a coordenada interna), é dado pelo número de coordenadas que não são deslocadas pelas operações de simetria. Isto decorre do fato que, pelas operações de simetria estas coordenadas se transformam de modo simétrico ou antissimétrico, isto é, as matrizes de transformação são simplesmente (1) ou (-1). Aplicando-se a equação 3.10.2 obtém-se a contribuição das coordenadas internas para cada espécie de simetria. Isto é exemplificado a seguir, para o PCl_3.

As coordenadas internas Δr_1, Δr_2, Δr_3, $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$, como indicadas na figura 3.11.1, formam dois conjuntos equivalentes (que se transformam entre si), o dos Δr e o dos $\Delta\alpha$.

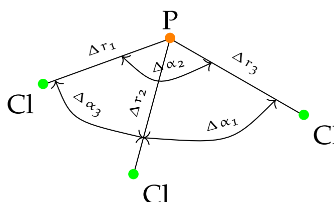


Figura 3.11.1:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$n_\gamma(\Delta r)$	$n_\gamma(\Delta\alpha)$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	0	0
E	2	-1	0	1	1
$\chi(\Delta r)$	3	0	1		
$\chi(\Delta\alpha)$	3	0	1		

Neste caso, a soma das representações obtidas para Δr e $\Delta\alpha$ corresponde à representação 3N -6 obtida anteriormente.

Vemos agora que os dois modos vibracionais de espécie A_1, um envolve estiramento P−Cl e o outro envolve deformação do ângulo Cl−P−Cl. O mesmo ocorre com o modo degenerado E.

Nem sempre o conjunto de coordenadas internas tem somente 3N - 6 coordenadas; ocorre muitas vezes que o número de coordenadas é maior que 3N - 6. Nestes casos dizemos que existem condições de *redundância* envolvidas, isto é, nem todas as coordenadas são linearmente independentes, algumas são obtidas por combinações lineares de outras.

Consideremos a molécula de oxicloreto de fósforo, $POCl_3$, cujo modelo está esquematizado (figura 3.11.2) com a indicação das coordenadas internas. A simetria molecular é a mesma do PCl_3, ou seja, C_{3v}.

Coordenadas internas:

3 estiramentos P−Cl: Δr_1, Δr_2, Δr_3

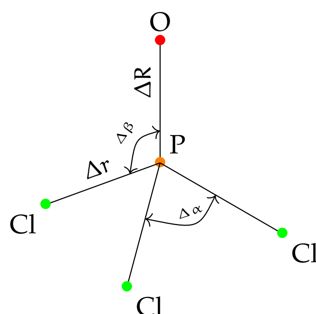


Figura 3.11.2:

1 estiramento P−O: ΔR

3 deformações angulares Cl−P−Cl: $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$.

3 deformações angulares s Cl−P−O: $\Delta\beta_1$, $\Delta\beta_2$, $\Delta\beta_3$.

O número total de coordenadas é portanto 10, ou seja, temos uma coordenada a mais do que 3N - 6 (=9) necessárias.

Neste exemplo não é difícil localizar a redundância envolvida, as coordenadas de deformação de ângulo não são independentes: $\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3 + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3 = 0$, pois os seis ângulos não podem aumentar ao mesmo tempo.

Quando ocorre condição de redundância não podemos usar as coordenadas internas isoladamente (como se fossem independentes), mas devemos utilizar combinação conveniente das mesmas.

As condições de redundância nem sempre são simples de serem tratadas e essa é a principal dificuldade no uso de coordenadas internas.

A representação que obtém no presente exemplo pode ser obtida como no caso anterior:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$n_\gamma(\Delta r)$	$n_\gamma(\Delta R)$	$n_\gamma(\Delta\alpha)$	$n_\gamma(\Delta\beta)$
A_1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	0	0	0	0
E	2	-1	0	1	1	1	1
$\chi(\Delta r)$	3	0	1				
$\chi(\Delta R)$	1	1	1				
$\chi(\Delta\alpha)$	3	0	1				
$\chi(\Delta\beta)$	3	0	1				

Observa que para a espécie A_1 a soma das representações é igual a quatro, ao passo que são esperados três modos normais. Isto indica que dois tipos de coordenadas ($\Delta\alpha$ e $\Delta\beta$) apresentam uma condição de redundância.

A grande utilidade das coordenadas internas é que através delas podemos obter as coordenadas de simetria.

3.12 Coordenadas de Simetria

A partir de um conjunto de coordenadas internas é possível gerar novas coordenadas, cada uma das quais pertence a uma particular espécie de simetria do

grupo de ponto da molécula. Tais coordenadas são chamadas de coordenadas de simetria, ou coordenadas internas de simetria.

Usando novamente a molécula de PCl_3 como exemplo, vamos mostrar como se pode gerar essas coordenadas de simetria a partir das coordenadas internas. Consideremos inicialmente o conjunto de coordenadas internas equivalentes: Δr_1, Δr_2 e Δr_3.

Para gerarmos as coordenadas de simetria, escolhemos arbitrariamente uma das coordenadas internas do conjunto (digamos, a coordenada Δr_1) e calculamos $\sum_R \chi_R^{(\gamma)} \hat{R}\Delta r_1$, onde $\hat{R}\Delta r_1$ significa o operador de simetria $\hat{R}(C_3, E \text{ etc.})$ operando na coordenada interna Δr_1. Teremos então:

$$\sum_R \chi_R^{(A_1)} \hat{R}\Delta r_1 = (\Delta r_1) + (\Delta r_2 + \Delta r_3) + (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) = \\ = 2\Delta r_1 + 2\Delta r_2 + 2\Delta r_3$$

$$\sum_R \chi_R^{(A_2)} \hat{R}\Delta r_1 = (\Delta r_1) + (\Delta r_2 + \Delta r_3) - (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) = \\ = 2\Delta r_1 - (\Delta r_2 + \Delta r_3)$$

$$\sum_R \chi_R^{(E)} \hat{R}\Delta r_1 = 2\Delta r_1 - (\Delta r_2 + \Delta r_3)$$

Os termos ( ) resultam da aplicação das operações nas classes E, C_3 e σ_{v1} respectivamente.

As coordenadas de simetria, após normalização ficam:

$$S^{(A_1)} = (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)/\sqrt{3}$$

e

$$S_a^{(E)} = (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{6}$$

No caso da espécie de simetria duplamente degenerada, devemos ter uma outra coordenada, que chamaremos de $S_b^{(E)}$, pois trata-se de uma representação bidimensional. Para obter a outra coordenada de simetria da espécie E, devemos nos lembrar que a transformação das coordenadas internas em coordenadas de simetria envolve uma transformação de base:

$$\begin{bmatrix} S^{(A_1)} \\ S_a^{(E)} \\ S_b^{(E)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \end{bmatrix}$$

onde estamos supondo que $S_b^{(E)} = b_1\Delta r_1 + b_2\Delta r_2 + b_3\Delta r_3$. Como tanto as coordenadas internas como as coordenadas de simetria são ortonormais, a matriz de transformação deve ser ortogonal e portanto:

$$b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 = 1$$
$$(1/\sqrt{3})\, b_1 + (1/\sqrt{3})\, b_2 + (1/\sqrt{3})\, b_3 = 0$$
$$(2/\sqrt{6})\, b_1 - (1/\sqrt{6})\, b_2 - (1/\sqrt{6})\, b_3 = 0$$

Uma solução particular seria fazer $b_1 = 0$, resultando:
$b_2 = 1/\sqrt{2}$ e $b_3 = -1/\sqrt{2}$, ou seja, $S_b^{(E)} = 1/\sqrt{2}(\Delta r_2 - \Delta r_3)$.
A matriz que transforma as coordenadas internas K nas coordenadas de simetria S é convencionalmente conhecida como matriz U. Portanto, escrevendo as coordenadas internas com a matriz coluna K, e as coordenadas de simetria como a matriz coluna S, temos que: S = UK.

Para completar as coordenadas de simetria da molécula de PCl_3 devemos considerar agora as coordenadas de deformação angular. Neste ponto devemos lembrar que $\Delta\alpha_1$ corresponde ao ângulo oposto a ligação 1, $\Delta\alpha_2$ ao ângulo oposto a ligação 2 e $\Delta\alpha_3$ ao ângulo oposto a ligação 3. Consequentemente a coordenada $\Delta\alpha_1$ se transforma da mesma maneira que Δr_1 pelas operações de simetria do grupo, e o mesmo vale para $\Delta\alpha_2$ e $\Delta\alpha_3$. Com base nisso podemos escrever as coordenadas de simetria envolvendo as coordenadas de deformação angular. Para a espécie A_1 teremos:

$$S^{(A_1)} = \left(\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3\right)/\sqrt{3}$$

Para a espécie E não existe um par único de coordenadas, mas para tirarmos o máximo proveito do uso das coordenadas de simetria no tratamento de vibrações moleculares, *é essencial fazer uma escolha das coordenadas de deformação angular que seja estritamente análoga a escolha feita para as coordenadas de estiramento* (ou vice-versa). Isto significa que tendo escolhido Δr_1 para gerar a coordenada de simetria de estiramento *devemos*, ao escolher a coordenada de simetria de espécie E, escolher uma que se transforme exatamente da mesma maneira que Δr_1. Neste exemplo, podemos escolher a coordenada $\Delta\alpha_1$, obtendo-se:

$$S^{(E)} = (2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3), \qquad \text{ou}$$
$$S_b^{(E)} = (\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$$

Em resumo, vimos como um conjunto completo de 3N -6 coordenadas de simetria para a molécula de PCl_3 pode ser gerado a partir das suas 6 coordenadas internas. É costume numerar as coordenadas de simetria e arranjá-las numa certa ordem dentro da matriz coluna S. As duas coordenadas de simetria da espécie A_1 são colocadas primeiro, sendo que a de estiramento precede a de deformação angular (coordenadas S_1e S_2, respectivamente). O par de coordenadas pertencente a espécie E relacionado com o estiramento é denominado S_{3a}e S_{3b}; o par de coordenadas de espécie E relacionado com deformação angular é denominado S_{4a} e S_{4b}.

Para a matriz K, o conjunto de coordenadas de estiramento precede o conjunto de coordenadas de deformação angular. No caso particular da molécula de PCl_3 , teríamos:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_{3a} \\ S_{4a} \\ S_{3b} \\ S_{4b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta \alpha_1 \\ \Delta \alpha_2 \\ \Delta \alpha_3 \end{bmatrix}$$

A matriz de transformação obtida é a matriz U completa, para a molécula de PCl_3. A grande vantagem do uso de coordenadas de simetria é que elas permitem fatorar o determinante secular da equação vibracional em blocos correspondentes às espécies de simetria.

3.13 O uso de Coordenadas de Simetria no Tratamento do Problema Vibracional

Já foi visto que o problema vibracional leva a uma equação secular, que pode ser expressa convenientemente usando as matrizes F e G de Wilson. Mesmo removendo os movimentos translacionais e rotacionais, teríamos de resolver uma equação de grau 3N - 6. Numa molécula com 5 átomos já teríamos uma equação de nono grau. Felizmente, é possível pela introdução das coordenadas de simetria fatorar o determinante secular em blocos de menor dimensão, correspondentes às várias espécies de simetria do grupo e resolver separadamente cada equação resultante.

Não nos deteremos nos detalhes da solução da equação secular e análise de coordenadas normais, mas somente discutiremos os problemas explicitamente relacionados com o aspecto de simetria.

A maneira mais simples de expressar a energia cinética do sistema molecular, com N núcleos, é em função das coordenadas cartesianas de deslocamento, Se $X_1, X_2, \ldots, X_{3N}$ forem as coordenadas de deslocamento onde $X_1 = \Delta x_1$, $X_2 = \Delta y_1$, $X_3 = \Delta z_1$, $X_4 = \Delta X_2, \ldots, X_{3N} = \Delta z_N$, a energia cinética será: $2T = m_1\dot{X}_1^2 + m_2\dot{X}_2^2 + m_3\dot{X}_3^2 + \ldots + m_N\dot{X}_{3N}^2$, ou em forma matricial: $2T = \dot{X}^\dagger M\dot{X}$, onde † significa matriz transporta conjugada, ou no caso da matriz real, a matriz transposta.

Contudo, já vimos que o problema vibracional é melhor descrito em termos das coordenadas internas, principalmente no que diz respeito à energia potencial e à redução da dimensão de 3N para 3N - 6.

As coordenadas internas podem ser obtidas das coordenadas de deslocamento através de uma transformação dada pela matriz B, cujos elementos são determinados pela posição dos átomos na molécula:

$R = BX$ (ou transformação inversa: $X = B^{-1}R$)

onde R e X são respectivamente os vetores coluna das coordenadas internas e de deslocamento.

A energia cinética e potencial em função das coordenadas internas podem ser escritas na forma matricial:

$$2T = \dot{X}^{\dagger} M \dot{X} = \dot{R}^{\dagger} (B^{-1})^{\dagger} M B^{-1} \dot{R} = \dot{R}^{\dagger} G^{-1} R \qquad (G^{-1} = (B^{-1})^{\dagger} M B^{-1})$$
$$2V = R^{\dagger} f R$$

onde f é a matriz das constantes de força e G^{-1} é a matriz da energia cinética.

A energia potencial para uma molécula triatômica angulada seria, na forma explicita, em função das coordenadas internas:

$$\begin{aligned} 2V = & f_{r_1}(\Delta r_1)^2 + f_{r_2}(\Delta r_2)^2 + f_{\alpha}(r\Delta\alpha)^2 + 2f_{rr}(\Delta r_1)(\Delta r_2) \\ & + 2f_{r\alpha}(\Delta r_1)(r\Delta\alpha) + 2f_{r\alpha}(\Delta r_2)(r\Delta\alpha) \end{aligned}$$

onde f_r são as constantes de força de estiramento, f_{α} a constante de força de deformação de ângulo, f_{rr}, $f_{r\alpha}$ constantes de força de interação entre estiramentos ou entre estiramento e deformação de ângulo.

Nessa forma, embora o significado físico das constantes de força seja mais imediato, ainda não foi efetuado nenhum progresso sensível com relação à solução da equação secular. Neste sentido, introduz-se as coordenadas de simetria, que são expressas em função das coordenadas internas. Pela própria construção das coordenadas de simetria, como já foi visto, elas possuem uma característica (de simetria) própria de representação irredutível (ou espécie de simetria) à qual elas pertencem. Como consequência não haverá "mistura" de coordenadas de simetria de diferentes representações irredutíveis. Em princípio, isto é que acarreta o fatoramento de matrizes de energia cinética e potencial e portanto da própria equação secular.

Em termos de coordenadas de simetria a energia cinética e potencial podem ser escritas na forma matricial, lembrando que $S = UR$, ou $R = U^{-1}S$ (numa transformação ortogonal $U^{\dagger} = U^{-1}$):

$$\begin{aligned} 2T = & \dot{R}^{\dagger} G^{-1} \dot{R} = \dot{S}^{\dagger} U G^{-1} U^{-1} \dot{S} = \dot{S}^{\dagger} G \dot{S} \\ 2V = & R^{\dagger} f R = S^{\dagger} U f U^{-1} S = S^{\dagger} F S \end{aligned}$$

onde $UG^{-1}U = G$ e $UfU^{\dagger} = F$ sendo que G e F são as matrizes introduzidas por Wilson correspondentes a energia cinética e potencial, em termos das coordenadas de simetria, que comparecem na equação secular $|GF - E\lambda| = 0$.

Nesta equação matricial as componentes λ_i são as raízes $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2$, ou seja, os autovalores (ν_i são as frequências vibracionais).

Como as matrizes já são fatoradas, teremos uma equação $|GF - E\lambda| = 0$ para cada espécie de simetria, cujo grau é dado pelo número de modos normais de vibração nesta espécie.

As coordenadas normais podem ser obtidas das coordenadas de simetria através de uma matriz L, que representa as amplitudes normalizadas:

$S = LQ$

Os valores de L podem ser obtidos considerando-se que:

$$2V = S^{\dagger} F S = Q^{\dagger} L^{\dagger} F L Q = Q^{\dagger} \Lambda Q,$$

de $L^{\dagger} F L = \Lambda$ obtém-se as componentes da matriz L.

3.14 Exemplo do uso da teoria de grupo na interpretação do espectro vibracional

O íon $C_4O_4^{2-}$ é o menor íon que se conhece de uma série limitada de íons aromáticos cíclicos com fórmula geral $C_nO_n^{2-}$. As possíveis estruturas para o íon seriam:

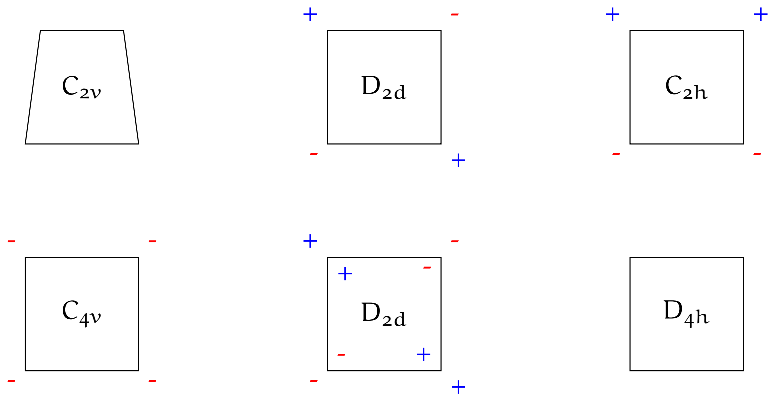


Figura 3.14.1:

e as previsões de espectro vibracional para essas estruturas estão resumidas a seguir:

Modelo	Raman polarizado	Raman depolarizado	Infravermelho	Coincidência
C_{2v}	7	11	15	15
C_{4v}	3	10	7	7
D_{2d}	4	9	7	7
C_{2h}	5	4	9	0
D_{4h}	2	7	4	0

As frequências observadas nos espectros Raman e infravermelho estão listadas a seguir:

Raman (cm^{-1})	Infravermelho (cm^{-1})
	259
294	
	350
647	
662	
723 (pol.)	
	1090
1123	
1329	
	1530
1593	
	1700
1794(pol.)	
	2200

A partir dos dados espectrais observa-se, que não há coincidências entre as frequências no Raman e Infravermelho, indicando que a molécula deve ser centrossimétrica. Isso nos deixa com duas possibilidades: C_{2h} e D_{4h}, mas por outro lado foram observadas somente duas bandas polarizadas no Raman, o que permite optar pela estrutura de simetria D_{4h}.

Referências Bibliográficas

[1] JANZ, G. J.; WAIT JR, S. C. Raman Spectroscopy, Theory and Practice, edited by HA Szymanski. 1967.

[2] LONG, D.A. Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, N. York, 1977.

[3] KONIGSTEIN, J.A. Introduction to the theory of the Raman Effect, Reidel, Dordrecht, 1972

[4] COLHUP, N.B,; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2.ed., Academic Press, N.Yourk, 1974.

[5] WILSON, E.B.; DECIUS, J.C; CROSS, P.C. Molecular Vibrations, McGraw-Hill, 1955

[6] WOODWARD, L.A. Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy, Oxford, University Press, 1972.

[7] GANS, P. Vibrating Molecules, Chapman & Hall, London, 1971.

[8] STEELE D. Theory of Vibrational Spectroscopy, Saunders, Phyladephya, 1971.

[9] SHONLAND, D.S. Molecular Symmetry, D. Van Nostrand Co., London, 1965.

[10] COTTON, F.A. Chemical Applications of Group Theory, Interscience, N. York, 2.ed., 1971.

[11] TÉLLEZ, C. A. Simetria Molecular e Aplicações na Espectroscopia Infravermelho e Raman, I Encontro de Química do Paraná, Universidade Estadual de Londrina, PR, 1983.

Capítulo 4

O problema de atribuição das frequências vibracionais (análise de coordenadas normais)

Yoshiyuki Hase

Grupo de Espectroscopia Vibracional

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

Nos estudos de aplicação química da espectroscopia vibracional, um dos problemas fundamentais para os químicos é o melhor entendimento dos modos vibracionais da molécula e a atribuição dos dados espectrais Raman e infravermelho experimentalmente observados. As técnicas mais úteis e mais utilizadas no tratamento experimental, para enfrentar os problemas das atribuições dos espectros, são: medida de polarização, substituição isotópica e variação da temperatura. Em seguida, os dados espectrais obtidos devem ser analisados em termos de vibrações moleculares através das aplicações das técnicas teóricas, tais como: teoria de grupo, análise de coordenadas normais, método de campo de força, método de orbitais moleculares, entre outros. Entre as técnicas experimentais e teóricas acima citadas, a análise de coordenadas normais é a maneira mais simples, de obter informações quantitativas e qualitativas sobre as coordenadas normais, ou seja, modos vibracionais da frequências fundamentais juntamente com suas atribuições possíveis, diretamente através dos cálculos numéricos. Além disso, utilizando-se os dados calculados da análise de coordenadas normais, podemos computar várias propriedades físico-químicas da molécula, por exemplo: amplitudes de vibração, funções termodinâmicas, grau de acoplamento mecânico-vibracional, tensores polares, intensidade das bandas Raman e infravermelho.

4.1 Análise de Coordenadas Normais

As frequências vibracionais da molécula observadas através da espectroscopia Raman e infravermelho são determinadas pelas energias cinética e potencial que uma molécula possui. Quando o sistema de coordenadas internas (pequenas vibrações dos parâmetros moleculares como distâncias interatômicas, ângulos de valência, entre outros) são consideradas como coordenadas básicas, a energia cinética do sistema estudado pode ser dada diretamente da geometria molecular. A energia potencial pode ser definida como variação da energia de interações interatômicas causada pelos movimentos relativos entre átomos da molécula. Deste modo, a análise vibracional das frequências experimentalmente observadas visando a obtenção da energia potencial na forma analítica é muito importante para os químicos no sentido de entender naturezas das ligações químicas, ou seja, estruturas moleculares.

Energia Total	=	Energia Cinética	+	Energia Potencial
(E)		(T)		(V)
Espectros		Geometria		Ligação Química

Geralmente, para a aproximação de Born-Oppenheimer e o tratamento de oscilador harmônico, a energia cinética (T) da molécula é mais facilmente expressada pelas coordenadas cartesianas (1), e a energia potencial (V) pelas coordenadas internas (2),

$$T = \sum_{i} \left(m_i \dot{x}_i^2 + m_i \dot{y}_i^2 + m_i \dot{z}_i^2\right)/2 \tag{4.1.1}$$

$$V = \sum_{i,j} k_{i,j} (\Delta R_i)(\Delta R_j)/2 \tag{4.1.2}$$

onde m é a massa atômica, x, y, z são coordenadas cartesianas, k é constante de força, e ΔR é coordenada interna. A soma é feita sobre todos os átomos para energia cinética, e sobre todas as combinações entre coordenadas internas para energia potencial. Como os sistemas de coordenadas cartesianas e internas podem ser relacionados entre si, é possível descrever as energias utilizando um sistema de coordenadas em comum (q). Considerando-se que o grau de liberdade total de uma molécula é 3N, onde N é o número de átomos de molécula estudada, o sistema de coordenadas q pode ser definido por um conjunto completo de ordem n de coordenadas, onde $n = 3N - 6$ ($3N - 5$ para moléculas lineares) é o grau de liberdade vibracional.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{n} b_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \tag{4.1.3}$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{n} a_{ij} q_i q_j \tag{4.1.4}$$

Quando o sistema de coordenadas q é completo, podemos definir um outro sistema de coordenadas (Q) como combinações lineares das coordenadas q.

$$q_i = \sum_j c_{ij} Q_j \tag{4.1.5}$$

onde os coeficientes c são escolhidos de maneira tal que as energias cinética e potencial possam ser expressas pelas coordenadas Q nas seguintes formas:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^n \dot{Q}_i^2 \tag{4.1.6}$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^n \lambda_i Q_i^2 \tag{4.1.7}$$

Neste caso, devido a não existência de termos fora da diagonal tanto na energia cinética como potencial, o problema vibracional pode ser resolvido independentemente para cada coordenada Q_i.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_i}\right) + \frac{\partial V}{\partial Q_i} = 0 \qquad i = 1, 2, 3, \ldots, n \tag{4.1.8}$$

As coordenadas Q assim determinadas são chamadas coordenadas normais. O valor λ_i está relacionado com a frequência vibracional fundamental Q_i, e os coeficientes c_{ij} possuem informações da atribuição da banda i.

$$Q_i = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\lambda_i} \tag{4.1.9}$$

O tratamento de coordenadas normais pode ser resumido como segue:

1. Determinar ou estimar a geometria molecular
2. Expressar a energia cinética pelas coordenadas cartesianas.
3. Transformar a energia potencial em termos de n coordenadas do sistema q
4. Expressar a energia potencial pelas coordenadas internas
5. Transformar a energia potencial em termos de n coordenadas do sistema q.
6. Escolher as coordenadas normais Q resolvendo a equação secular para coordenadas q.
7. Calcular frequências vibracionais para coordenadas normais.
8. Determinar modos vibracionais considerando relações entre sistemas de coordenadas normais, internas, e cartesianas.

Dentro do processo para resolver o problema vibracional através da análise de coordenadas normais, algumas etapas são muito complexas para executar numericamente. Para facilitar o tratamento numérico utiliza-se o método de matriz GF de Wilson [1]. Este método contribuiu consideravelmente para maior utilização da espectroscopia vibracional na química.

Moléculas Diatômicas

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K(\text{mdinas}/\text{Å})}{\mu(\text{u.m.a})}}$$

	$\tilde{\nu}$	μ	K	
HH	4395	0,5039	5,734	
HD	3817	0,6717	5,766	
DD	3118	1,0071	5,768	
HF	4139	0,9571	9,660	
HCl	2990	0,9800	5,162	
HBr	2650	0,9953	4,118	
HI	2310	0,9999	3,143	
Fr	892	9,4992	4,453	
ClCl	565	17,7265	3,334	
BrBr	323	39,9545	2,456	
II	215	63,4520	1,728	
NN	2360	7,0034	22,980	(3)
CO	2170	6,8607	19,033	(2.5)
NO	1904	7,4684	15,951	(2)
OO	1580	7,9997	11,766	(1.5)
FF	892	9,4992	4,453	(1)

Tabela 4.1:

4.2 Constantes de Força

Os valores das constantes de força de moléculas estão fortemente associados com as propriedades das ligações químicas, ou seja, estados eletrônicos. Estes valores podem ser obtidos numericamente através do tratamento de coordenadas normais fazendo, de maneira muito geral, cálculos iterativos até que as frequências normais calculadas reproduzam as frequências fundamentais experimentais. A tabela 1 mostra resultados assim obtidos para algumas moléculas diatômicas com a finalidade de melhor entendimento das relações entre frequências vibracionais e constantes de força [2]. No caso de moléculas diatômicas, frequências vibracionais estão diretamente relacionadas com suas constantes de força (k) e massas reduzidas (μ) pela seguinte equação:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (4.2.1)$$

As frequências vibracionais são dadas em cm^{-1} e as constantes de força em mdinas/Å.

Os dados do primeiro grupo (HH,HD ,DD) mostram que a variação de frequência depende somente da massa reduzida e não da constante de força. Isto é muito normal entre espécies químicas isotopicamente substituídas e

concorda plenamente com a aproximação de Born-Oppenheimer. O segundo grupo (HF, HCl, HBr, HI) mostra, contrariamente, que as frequências vibracionais dependem principalmente da constante de força, mesmo neste caso onde todas as ligações podem ser consideradas como simples. As massas reduzidas são praticamente semelhantes entre si. A discussão do quarto grupo (NN, CO, NO, OO, FF) é semelhante à do segundo grupo, mas as ordens das ligações variam notavelmente entre moléculas. Os valores aproximados de ordem da ligação estão dados entre parenteses. Cada ordem de ligação covalente corresponde, grosseiramente, a 7,5 mdinas/Å. O caso misto onde frequências estão afetadas tanto pela massa reduzida como pela constante de força é dado no terceiro grupo (FF, ClCl, BrBr, II) desta Tabela. Baseando-se nos valores obtidos para as ligações covalentes, podemos dizer que o valor da constante de força aumenta juntamente com o aumento de ordem da ligação química.

A constante de força para ligação iônica é da ordem de 0,10 mdinas/Å. Por outro lado, paral ligação de coordenação, cuja característica é intermediária entre covalente e iônica, a constante de força é variável entre 2,50 e 0,20 mdinas/Å. Portanto, os valores nos compostos de coordenação seriam uma razoável escala para discutir covalência ou ionicidade das ligações de coordenação.

4.3 Análise Conformacional

Como foi mostrado na seção anterior, as frequências vibracionais das moléculas estão fortemente relacionadas, diretamente ou indiretamente, com a natureza das ligações químicas e estruturas geométricas envolvidas.

Isômeros conformacionais dão origem a considerável diferença nos espectros vibracionais Raman e infravermelho. Levando-se em consideração que as constantes de força de interação entre dois átomos distantes podem ser desprezadas, podemos tratar os campos de força moleculares das diferentes conformações de uma molécula como aproximadamente iguais. Neste caso, a variação nos espectros vibracionais é principalmente devida à diferença entre energias cinéticas das conformações.

Desta maneira, a espectroquímica vibracional tem sido bastante aplicada em pesquisas dos polímeros.

Analisaremos, como exemplo, o caso mais simples e básico dos isômeros rotacionais do 1,2-dicloroetano [3]. As conformações limite possíveis estão ilustradas na figura 4.3.1. Do ponto de vista da espectroscopia vibracional, duas conformações Gauche (I) e (II) são idênticas. A Figura 2 (4.3.2) mostra os espectros experimentalmente obtidos do 1,2-dicloroetano nas fases líquida e sólida na região de frequência compreendida entre 1600 e 0 cm^{-1}. Comparando-se os espectros experimentais, podemos entender facilmente que várias bandas observadas na fase líquida desapareceram pelo solidificação e os dados espectrais da fase sólida, por sua vez, mostram que a regra de exclusão mútua Raman-infravermelho é rigorosamente obedecida entre os espectros Raman e infravermelho. Este fato implica que a estrutura molecular do 1,2-dicloroetano possui centro de simetria na sua forma geométrica no estado sólido, portanto sua conformação é Trans.

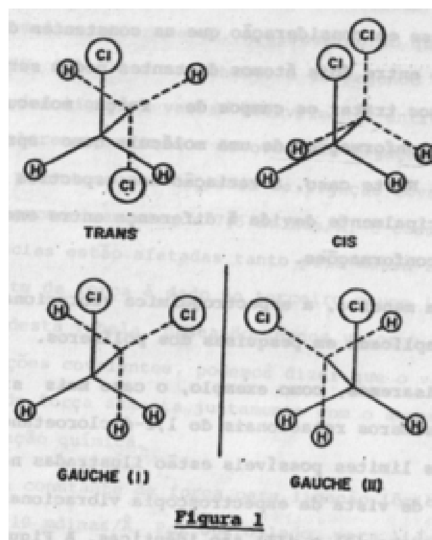


Figura 4.3.1:

Na fase líquida, além das bandas observadas correspondentes aos espectros medidos na fase sólida, ou seja, à conformação Trans, existe muitas bandas ativas tanto no espectro Raman como no espectro infravermelho. Portanto, precisamos pensar em mais uma outra conformação, além da Trans, para moléculas nesta fase. Para resolver este problema, a análise de coordenadas normais foi realizada utilizando-se um conjunto de constantes de força, refinado à conformação Trans, para vários ângulos de rotação interna. Os resultados estão mostrados na figura 4.3.3, para modos vibracionais de "rocking" CH_2 e deformação CCC1, respectivamente, nas regiões de frequência situadas entre 1000 e 700 cm^{-1}. Analisando-se os dados observados e calculados, determina-se que a segunda conformação na fase líquida é provavelmente Gauche com um ângulo diédrico de 60°.

4.4 Química de Coordenação

Química de coordenação é uma área cujo desenvolvimento é tradicionalmente e intensamente ligado com aplicações de espectroquímica vibracional. Existem muito livros nesta área [4] com variedade de interesse, portanto mencionaremos aqui somente alguns trabalhos feitos por nosso grupo de pesquisa [5].

O primeiro exemplo é a determinação da geometria molecular dos complexos tetraédricos de haletos de zinco utilizando-se CH_3CN e TMPO como ligantes. Baseando-se nas razões das frequências observadas dos movimentos de estiramento assimétrico e simétrico das ligações Zn−X, os ângulos de valência X− −Zn− −X foram obtidos utilizando as aproximações do oscilador harmônico e do campo de força tipo valência simples e o fato que vibrações deste tipo são modos quase-normais. As equações consideradas e os resultados estão dados na figura 4.4.1 e Tabela 4.2, respectivamente.

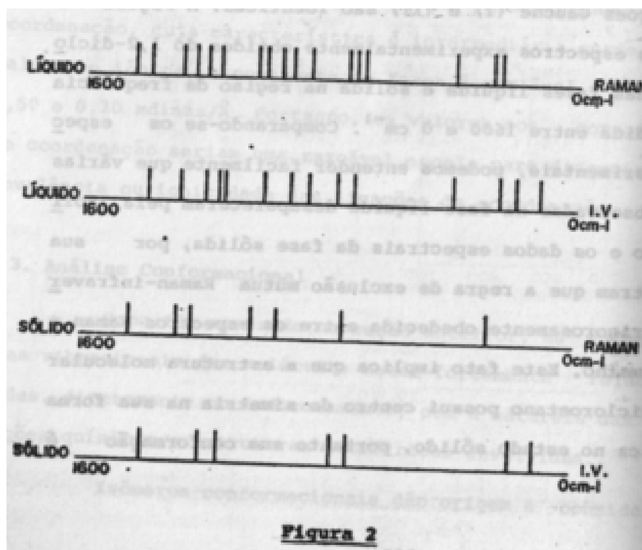


Figura 4.3.2:

X*			Cl	Br	I
$\sqrt{Ga/Gs}$	θ	90°	1,000	1,000	1,000
		$109,5^\circ$	1,125		
		180°	1,444		
ν_a/ν_s		CH_3CN	1,076	1,217	1,394
			(102*)	(111*)	(119*)
ν_a/ν_s		TMPO	1,066	1,239	1,302
			(101*)	(112*)	(113*)

Tabela 4.2: ZnX_2-L_2

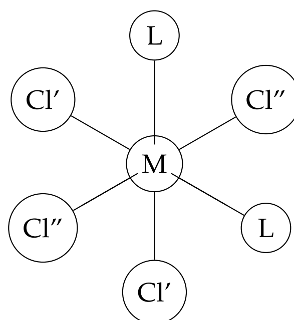
O segundo exemplo é a utilização da constante de força para discutir o efeito de coordenação. A tabela 3 mostra a variação dos valores de constante de força de coordenação comparando com as donicidades dos ligantes. Pela coordenação, as forças das ligações M−Cl são significativamente afetadas através da influência Trans. Tabelas 4 e 4.4 mostram claramente este tipo de informação. Pela coordenação, o metal central recebe carga efetiva parcial negativa dos ligantes, mas pela regra de neutralização esta carga negativa fica deslocada para os átomos Cl. Portanto, os valores de constante de força M−Cl dos complexos são intermediários entre MCl_4 e MCl_6^{n-} (Vide Tabela 6).

4.5 Química do Estado Sólido

Além das aplicações em sistemas moleculares, o tratamento de coordenadas normais é também útil para investigar sistemas cristalinos, ou seja, sistemas

K(M–L)	mdinas/Å		
DN(CH_3CN)		14,1	
$TiCl_4$ 2 CH_3CN			0,794
ZrI_4 2 CH_3CN			1,564
HfI_4 2 CH_3CN			0,961
DN($POCl_3$)		11,7	
HfCl 2 L			0,337
HfCl 2 L			0,344
HfCl 2 L			0,434

Tabela 4.3:



$SbCl_5POCl_3$	1,880	1,694
$NbCl_5POCl_3$	2,278	2,093
$TaCl_5POCl_3$	2,623	2,581

Tabela 4.4: K(M–Cl) mdinas/Å

K(M–Cl)	mdinas/Å Ti	Zr	Hf
MCl_4	2,471	2,296	2,373
MCl_4 2 CH_3CN	1,620	1,726	1,980
	1,403	1,427	1,564
MCl_4 2 $POCl_3$	1,663	1,749	1,948
	1,331	1,469	1,568
MCl_6^{--}	1,093	1,023	1,057

Tabela 4.5:

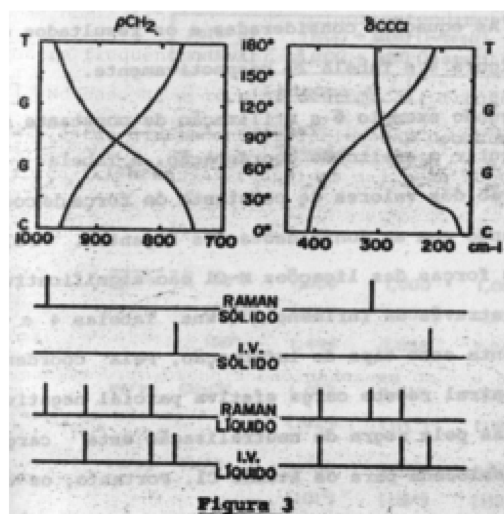


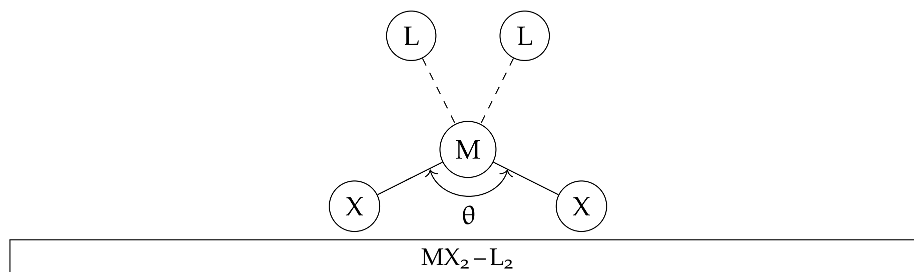
Figura 4.3.3:

estado sólido. Um exemplo é dado nas 4.5.1 e Tabela 4.5 para o caso de haleto de hexamina-cobalto(III) [6]. Como é mostrado na Tabela, a concordância entre frequências observadas e calculadas é bastante razoável. As constantes de força obtidas, dadas juntamente na figura, mostram que o metal central cobalto está negativamente carregado, apesar da regra de neutralização, causando força eletrostática repulsiva com o íon X′. Este íon X′ está ligado com o grupo NH_3 como ligante através de ponte de hidrogênio. Os pequenos valores de constante de força I(X′ ... X″) e I(NH_3 ... X^N) podem provocar fácil eliminação do íon X″ por aquecimento formando o complexo de hexamina-cobalto(II).

		Cl		Br		I	
		Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
A_{1g}	ν	500	500	499	499	488	488
E_g	ν	488	448	445	445	441	441
F_{1g}	R′	-	187	-	483	-	171
F_{2g}	δ	308	313	305	308	298	300
	T′(X′)		92		81		72
F_{1u}	ν	487	488	483	484	464	467
	δ	332	326	320	317	318	307
	T′(X′)	148	149	118	121	101	109
	T′(X″)		66		63	55	57
F_{2u}	δ	-	187	-	193	-	182

cm^{-1}

Tabela 4.6:



$MX_2 - L_2$

$$\frac{\nu_a(\text{M-X})}{\nu_s(\text{M-X})} = \sqrt{\frac{\lambda_a(\text{M-X})}{\lambda_s(\text{M-X})}} = \sqrt{\frac{\cdot \text{Ga(M-X)} \cdot \text{Fa(M-X)}}{\text{Gs(M-X)} \cdot \text{Fs(M-X)}}}$$

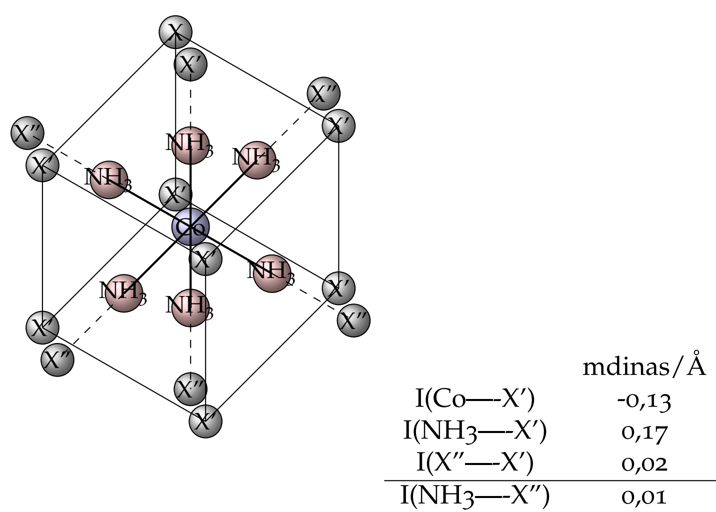
Aproximações:

- Oscilador Harmônico
- Vibrações Quase-Normais
- Campo de Força do Tipo Valência Simples

Figura 4.4.1:

4.6 Importância do conceito de coordenadas normais em outras áreas

Nos últimos anos, a necessidade de melhor entendimento de constante de força, ou seja, campo de força e de vibração normal, tem se acentuado nas outras áreas de química. Por exemplo, constantes de força são fundamentais nos estudos de mecânica molecular, onde se investiga as estruturas geométricas e as energias das moléculas em termos de funções potenciais. Junto com o desenvolvimento da química teórica, os valores de constantes de força são um dos melhores parâmetros para verificar a validade da teoria, particularmente na aplicação da teoria de perturbação. O conhecimento de vibrações normais é muito importante para discutir os processos de reações químicas quando tratamos o sistema quanticamente.



	mdinas/Å
I(Co—-X′)	-0,13
I(NH3—-X′)	0,17
I(X″—-X′)	0,02
I(NH3—-X″)	0,01

Figura 4.5.1:

Referências Bibliográficas

[1] WILSON-JR.,E.B.;DECIUS, J.C.; CROSS, P.C. Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1955). 4.1

[2] NAKAGAWA, I. "Physical Chemistry Series 4, Molecular Structure and Spectroscopy", Nakagawa, I. Ed., Kyoritsu, Tokyo (1975). 4.2

[3] NAGAGAWA, I. "Molecular Science Series 4, Vibrational Spectroscopy and Molecular Structure", Morino, Y. Ed., Kyoritsu, Tokyo (1967) 4.3

[4] NAKAMOTO, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, New York (1978) ; Adams, D. M. "Metal-Ligand and Related Vibrations", Edward Arnold, London (1967); Ferraro, J. R. "Low-Frequency vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, New York (1967); entre outros. 4.4

[5] KAWANO, Y.; HASE, Y.; SALA, O. J. Mol Struct., 30, 45 (1976); Kawano, Y.; Gushikem, Y.; Hase, Y. J. Mol. Struct., 36, 183 (1977); Gushikem, Y.; Alves, O.L.; Hase, Y.; Kawano, Y. J. Coord. Chem. , 6, 179 (1977); Alves, P.Ç; Davanzo, C.U.; Yoshida, I.V.P.; Gushikem, Y. & Hase, Y, An. Acad. brasil. Cienc., 50, 71 (1978); Hase, Y. & Alves, O.L. J. Mol. Struct., 50, 293 (1978); Hase, Y. & Alves, O.L.; Yoshida, I.V.P., Am Acad. brasil. Cienc., 51, 93 (1979); Hase, Y. & Alves, O.L. Spectrochim Acta, 37A, 957 (1981); Hase, Y. An Acad. brasil. Cienc., 53, 747 (1981). 4.4

[6] DEL REY, M & HASE, Y. An. Acad. brasil. Cienc., 51, 87 (1979)

4.5

Capítulo 5

Técnicas Experimentais em Espectroscopia Raman

Roberto Forneris

Instituto de Física - Universidade de São Paulo

As técnicas utilizadas na obtenção de espectros Raman evoluíram consideravelmente nas quase seis décadas que transcorreram desde a descoberta do efeito em 1928. Foi aliás de natureza essencialmente técnica o motivo da demora da descoberta do efeito desde sua previsão teórica por Smekal em 1923. As seções de choque para espalhamento Raman espontâneo são da ordem de apenas $10^{-30}\,cm^2$ e a determinação dos sinais pouco intensos na presença de uma radiação de fundo muito forte constitui a dificuldade principal da espectroscopia Raman espontânea.

As maneiras pelas quais os espectroscopistas conseguiram com o correr dos anos resolver os problemas surgidos na detecção de sinais luminosos muito fracos, apesar de constituírem um capítulo interessante da Física Experimental, não será objeto deste capítulo. Nele serão ilustrados apenas as técnicas utilizadas atualmente em espectroscopia Raman, seja a espontânea como a estimulada. Como foi visto em capítulos anteriores, a espectroscopia Raman convencional permite a obtenção de espectros vibracionais (e rotacionais no caso de gases) de moléculas no estado sólido, líquido e gasoso. Conforme o estado da amostra em estudo os métodos de amostragem e de detecção podem ser diferentes, apesar de basicamente o instrumental utilizado ser o mesmo. Neste capítulo também não serão tratados minuciosamente os diversos problemas de natureza técnica eletrônica e mecânica, nem a teoria de sistemas ópticos concernentes ao equipamento. Procurar-se-á porém fornecer elementos suficientes na descrição dos equipamentos, que permitam aos leitores uma visão do conjunto do equipamento atualmente utilizado em espectroscopia Raman, e das funções de seus componentes.

A maior parte deste trabalho será dedicado à espectroscopia Raman linear. No final, serão também mencionadas as técnicas não lineares, como o CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering).

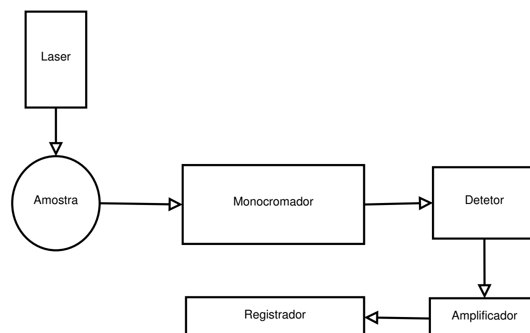


Figura 5.1.1:

5.1 Efeito Raman Espontâneo

5.1.1 Instrumental Básico

A figura 5.1.1 apresenta os componentes básicos que são utilizados num sistema para espectroscopia Raman e sua disposição relativa: fonte luminosa, sistema de amostragem, monocromador, detetor, amplificador de sinal e registrador. Nos últimos anos forma introduzidos sistemas controlados por computador e microcomputador. A fonte é um laser que emite uma intensa radiação monocromática na região visível ou ultravioleta do espectro, a qual incide na amostra (que pode ser um gás, líquido, ou sólido).

A radiação espalhada é observada em geral a uma ângulo de 90° com a radiação incidente e concentrada na fenda de entrada de um monocromador. O monocromador decompõe a radiação em suas componentes monocromáticas que incidem, por meio de um sistema de varredura, sucessivamente no detetor. Este é uma válvula fotomultiplicadora. A corrente elétrica, produzida na fotomultiplicadora pela luz incidente, é amplificada e dirigida ao registrador. O espectro consiste num traçado de linhas ou bandas em função do comprimento de onda (ou do número de onda).

A seguir serão dadas as características principais de cada um dos componentes de um sistema Raman.

5.1.2 Lasers

Os lasers mais comumente utilizados em Raman são os de íon de argônio, íon de criptônio e o de hélio-neônio, do tipo CW (Continous Wave). Os comprimentos de onda das radiações utilizadas e as respectivas potências das dadas na Tabela 5.1

Diversos outros tipos de lasers também são utilizados. Como seu emprego é esporádico, apenas alguns serão mencionados nas aplicações especiais no final deste capítulo. Escolhe-se geralmente para excitação um laser que emita radiação polarizada plana, pois nessas condições é possível determinar o grau de despolarização das linhas Raman. Como foi visto anteriormente essa informação é um subsídio importante na atribuição das frequências observadas aos modos normais de vibração moleculares.

Tipo	Comprimento de onda (Å)	Potência de emissão (mW)
He−Ne	6328	50
Ar^+	4880	1100
Ar^+	5145	1000
Kr^+	5682	240
Kr^+	6471	490

Tabela 5.1:

A potência dos lasers utilizados também não deve ser inferior a 50 mW nem superior a 2 W. No primeiro caso pode haver dificuldades em se detectar bandas Raman fracas e no segundo, a elevada potência pode produzir fusão, ebulição ou mesmo decomposição da amostra em estudo.

5.1.3 Sistema de Amostragem

O sistema de amostragem é constituído polo sistema de iluminação e pela óptica coletora, além do suporte de amostra. Um desses sistemas típicos é mostrado esquematicamente na figura 5.1.2

Nessa figura, o feixe laser incide, embaixo, da direita para a esquerda num espelho dielétrico (revestido dieletricamente para reduzir as perdas na reflexão) e é dirigido para cima, passando por um filtro de interferência que deixa passar a radiação do laser, mas corta as linhas do plasma (emitidas pelo tubo de descarga do laser). A seguir, passa por uma placa de meia onda que permite girar o plano de polarização da radiação do laser, (necessário para as medidas de fator de despolarização) e por um diafragma íris (que limita luz proveniente das reflexões nas paredes do tubo de descarga do laser e reflexões espúrias nas janelas e espelhos do laser), sendo depois concentrado, por uma objetiva de microscópio de foco longo, sobre a amostra. Se a amostra for transparente a fração considerável da radiação do laser que passa por ela sem ser espalhada, é projetada de volta sobre a amostra pelo espelho M1, originando mais algum espalhamento, que se adiciona ao primeiro. A radiação que é retro espalhada pela amostra é projetada pelo espelho M2 de volta sobre a amostra coletada pela lente L2, juntamente com a radiação espalhada primária. A radiação de espalhamento é finalmente projetada por L2 sobre a fenda de entrada do monocromador. O misturador (scrambler) de polarização compensa a polarização adicional que é introduzida na radiação espalhada pelos elementos ópticos do monocromador, especialmente pela rede de difração; é uma cunha de quartzo que transforma radiação polarizada plana em radiação elipticamente polarizada ao acaso.

A amostra pode estar em qualquer estado, sólido, líquido ou gasoso. Existem vários tipos de suportes para amostras sólidas e líquidas. Sólidos pulverizados podem ser transformados em pastilhas colocadas num suporte adequado ou utilizados diretamente dentro de um tubo capilar de vidro. Monocristais são fixados num suporte goniométrico.

Líquidos e soluções são colocados em pequenas cubas cilíndricas transparentes ou em suportes utilizando capilares de ponto de fusão mostrados na figura 5.1.3(a) (iluminação longitudinal e transversal). Na figura 5.1.3(b), é mostrada uma cuba de reflexão múltipla para líquidos e na (c) a iluminação

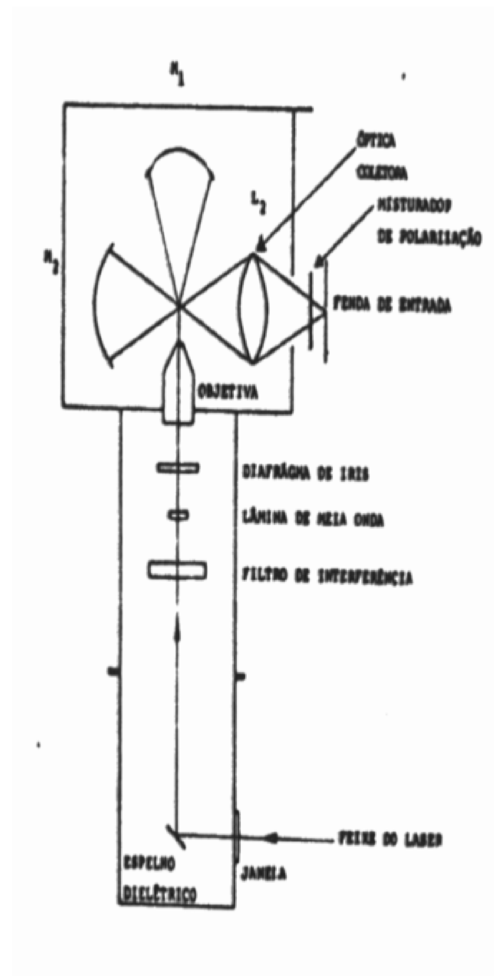

ÓPTICA
MISTURADOR
DE POLARIZAÇÃO
FENDA DE ENTRADA
OBJETIVA
DIAFRAGMA DE IRIS
LÂMINA DE MEIA ONDA
FILTRO DE INTERFERÊNCIA
FEIXE DO LASER
ESPELHO
DIELÉTRICO
JANELA

Figura 5.1.2:

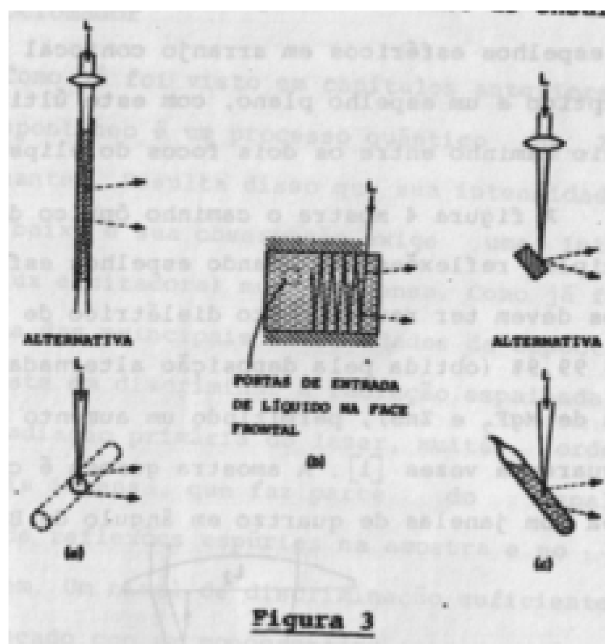


Figura 5.1.3:

de uma pastilha e um tubo de ensaio selado.

Para amostras que sublimam ou que fervem a temperaturas relativamente baixas ou ainda, que sofrem decomposição fotoquímica, costuma-se girar rapidamente a amostra de modo a expor partes diferentes dela sucessivamente à luz do laser.

Amostras no estado gasoso à pressões superiores à atmosférica podem ser geralmente estudadas com o sistema da figura 5.1.2. De outro lado, para pressões inferiores à atmosférica esse sistema não é suficientemente luminoso e deve-se recorrer a um dispositivo de reflexão múltipla, ou colocar a cuba com gás dentro da própria cavidade do laser. A primeira alternativa é a mais utilizada, pois a maioria dos lasers comerciais não possuem espaço disponível dentro da cavidade. Os tipos mais comuns possuem um par de espelhos esféricos em arranjo confocal ou um espelho elíptico e um espelho plano, com este último posicionado a meio caminho entre os dois focos do elipsoide.

A figura 5.1.4 mostra o caminho óptico de um sistema de múltiplas reflexões utilizando espelhos esféricos. Estes espelhos devem ter revestimento dielétrico de alta reflexividade, 99,9% (obtida pela deposição alternada de várias camadas de MgF_2 e ZnS), permitindo um aumento de intensidade de quarenta vezes [1]. A amostra gasosa é colocada em uma cuba com janelas de quartzo em ângulo de Brewster.

As janelas devem estar em ângulo de Brewster pois as perdas por reflexão serão mínimas para radiação incidente polarizada perpendicularmente ao plano das janelas. Elas devem ser de quartzo por razões de baixa fluorescência e luz falsa.

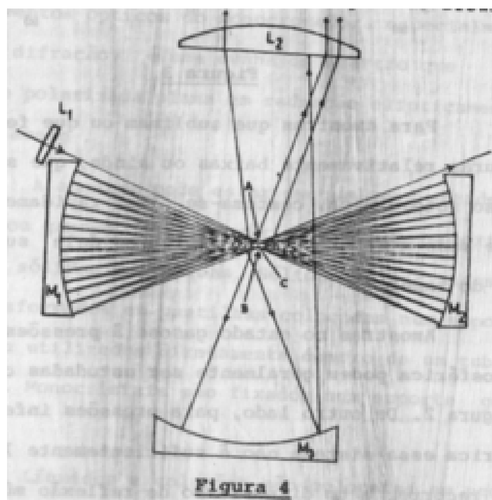


Figura 5.1.4:

5.1.4 Monocromador

Como já foi visto em capítulos anteriores, o efeito Raman espontâneo é um processo quântico de segunda ordem (não ressonante). Resulta disso que sua intensidade é extremamente baixa e sua observação exige uma intensidade primária (luz excitadora) muito intensa. Como já foi mencionado, uma das principais dificuldades da espectroscopia Raman consiste em discriminar a radiação espalhada de interesse, da radiação primária do laser, muitas ordens de grandeza mais intensa, que faz parte do espalhamento Rayleigh e de reflexões espúrias na amostra e no sistema de amostragem. Um nível de discriminação suficiente não pode ser alcançado com um monocromador (com varredura) ou com um espectrógrafo (sem varredura), a não ser no caso de espectros Raman de gases ou líquidos, soluções em monocristais particularmente límpidos. De outro lado, mesmo nesses casos favoráveis, não é possível a observação de bandas Raman próximas de linha excitadora (deslocamentos Raman inferiores a $50\,cm^{-1}$. Recorre-se então ao acoplamento de dois ou três monocromadores em sequência. O monocromador Raman duplo comercial disponível com o maior nível de rejeição de luz falsa é o mod. H2GS da Jobin-Yvon[2]. Seu esquema óptico é dado na figura 5.1.5. A dispersão é aditiva, G1 e G2 são redes holográficas concavas de 2000 sulcos/mm com aberração corrigida.

Seu nível de luz falsa é uma ordem de grandeza inferior ao das redes replicadas e além disso não possuem fantasmas (ghosts). Na figura 5.1.5, os números 11, 13 e 12, 14 são respectivamente, as fendas de entrada e saída do primeiro e segundo monocromador. Vê-se que os únicos elementos ópticos de cada monocromador são as próprias redes. Assim é possível obter, com esse monocromador duplo, um nível de rejeição de luz falsa de 10^{-14} a 20 cm^{-1} da posição da radiação excitadora. Esse nível é o de monocromadores Raman triplos. Os espelhos planos m_1, m_2, m_3, m_4 e o espelho esférico m_5 tem por função acoplar as fendas l2 e l3. Como eles operam em luz monocromática, e não se encontram dentro dos monocromadores, eles não geram luz falsa no

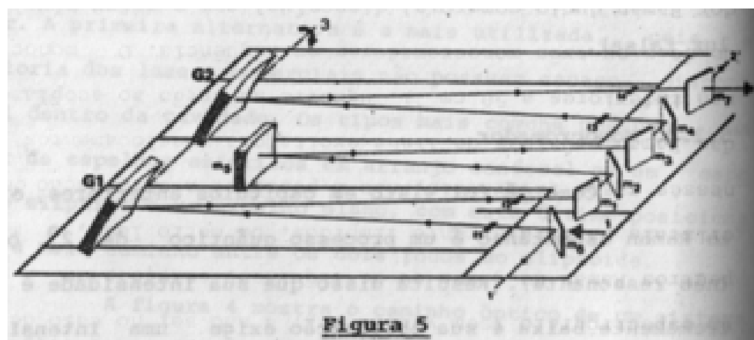


Figura 5

Figura 5.1.5:

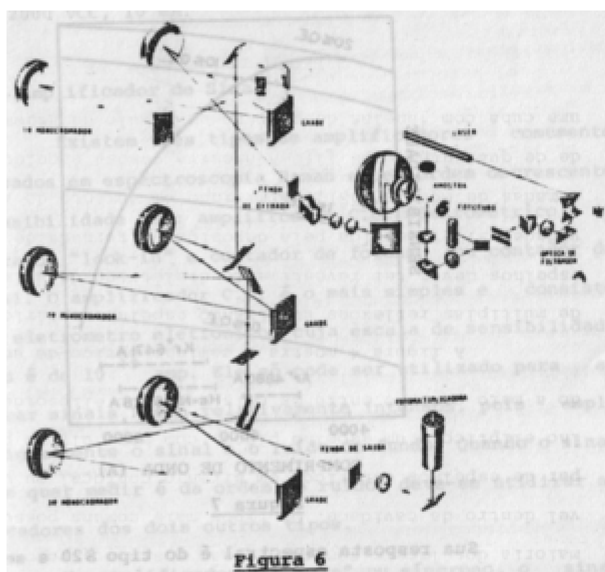

Figura 6

Figura 5.1.6:

sistema. A abertura de cada monocromador é F/8 e a distância focal é de 1 m. A resolução é inferior a 0,5 cm^{-1} em 5145 Å. Fendas abertas a 100 microns corresponde a 1 cm^{-1}.

A título ilustrativo é mostrado na figura 5.1.6 o diagrama óptico do monocromador Raman Triplo Cary mod. 82 [3] que deixou de ser fabricado em fins da década de 70. Possui redes de difração planas, replicadas, de 1800 sulcos/mm, seis colimadores parabólicos com $f = 0,5$ m e fendas curvas. Os dois primeiros monocromadores tem dispersão aditiva e o terceiro apenas reduz a luz falsa. O conjunto óptico indicado por * na figura 5.1.6 constitui um pré-monocromador com prismas em ângulo de Brewster que é utilizado para eliminar as linhas do plasma do tubo de descarga do laser. A resolução do sistema é de $0,25$ cm^{-1}em 6328 Å.

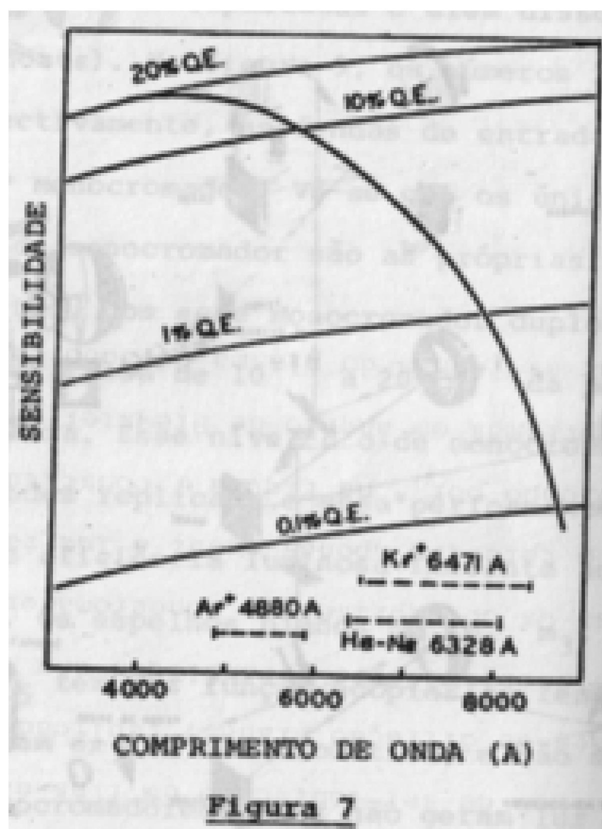


Figura 5.1.7:

5.1.5 Detetor

O detetor utilizado é uma válvula fotomultiplicadora. Como se trata de um detetor seletivo, deve-se escolher um tipo cuja sensibilidade cubra satisfatoriamente a região espectral estudada. A eficiência quântica de uma fotomultiplicadora é no máximo de 25%. Seu ruído de fundo é mantido em um nível baixo utilizando-se um fotocatodo de dimensões reduzidas (10 mm^2). A curva de resposta de uma fotomultiplicadora ITT mod. FW 130 do tipo ERMA (Extended Red Multi Alkali Photocathode) [4], sensível até o infravermelho próximo, é mostrada na figura 5.1.7.

Sua resposta espectral é do tipo S20 e se estende suficientemente no infravermelho próximo de modo a ser satisfatória até um deslocamento Raman de 3000 cm^{-1} afastado da excitação pela linha vermelha 6147 Å do laser de criptônio (ver parte inferior da figura). No extremo oposto, ela opera em condições ótimas na linha azul 4880 Å do laser de argônio. A fotomultiplicadora deve ser blindada contra interferências eletrostáticas e magnéticas e para se atingir seus extremos de sensibilidade, ela é refrigerada a -30 °C por um refrigerador termoelétrico ou por outros meios.

A fotomultiplicadora é alimentada por uma fonte de alta tensão regulável, estabilizada a 1% e capaz de fornecer 2000 VCC, 10 mA.

5.1.6 Amplificador de Sinal

Existem três tipos de amplificadores comumente utilizados em espectroscopia Raman e, em ordem decrescente de sensibilidade são: amplificador C.C. eletrométrico, amplificador *lock-in* e contador de fótons (ou contador de pulsos). O amplificador C.C. é o mais simples e consiste de um eletrômero eletrônico, cuja escala de sensibilidade máxima é de 10^{-10} amperes. Ele só pode ser utilizado para amplificar sinais Raman relativamente intensos, pois amplifica igualmente o sinal e o ruído de fundo. Quando o sinal que se quer medir é da ordem do ruído, deve-se utilizar amplificadores dos dois outros tipos.

No amplificador lock-in ou síncrono, o sinal óptico é interrompido, antes de alcançar o detetor, em uma frequência baixa e constante. O sinal c.a do detetor é amplificado por um amplificador sensível à fase, filtrado (para retirar o ruído) e retificado, dando um sinal c.c. proporporcional à intensidade da radiação detetada. O sistema atualmente mais utilizado para amplificar sinais fracos é o de contagem de pulsos (também chamado de contagem de fótons). Para discriminar o ruído esse dispositivo utiliza a propriedade de que os pulsos dados por uma fotomultiplicadora são comumente de energia alta (produzidos por raios cósmicos ou radioatividade natural) ou de energia baixa (ruído térmico), enquanto que os pulsos de sinal óptico tem energias entre limites determinados. Nessa técnica um porta (*"gate"*) é colocada após a fotomultiplicadora para permitir apenas a passagem de pulsos devido ao sinal óptico. A seguir, um dispositivo atenua as energias dos pulsos a um valor constante, e um integrador fornece uma tensão c.c proporcional ao número de fótons que chegam por unidade de tempo na fotomultiplicadora.

Um medidor de taxa de fótons (*rate meter*) tem boa linearidade apenas num intervalo de 50 a 2×10^5 pulsos/s . Para sinais com taxa de contagem maior deve-se usar um amplificador eletrométrico, de modo que é desejável possuir os dois tipos de amplificadores para aplicações gerais.

5.1.7 Registrador

O sistema mais comum utiliza um registrador potenciométrico com velocidade do papel variável (eixo X) e com o sinal aplicado no eixo Y. Um registrador mais conveniente é o modelo XY com eixo X sincronizado à varredura do monocromador. Esse sistema permite múltiplas varreduras de um mesmo espectro, superpostas.

5.1.8 Controle por computador e microcomputador

Devido à grande variedade de sistemas Raman disponíveis, o controle por computador na obtenção e processamento dos espectros, que começou a ser implementado a partir de 1975 foi sempre associado a sistemas particulares definidos e nunca chegou ao nível comercial. Com a introdução de microcomputadores com elevada capacidade de memória e baixo preço, começaram a aparecer na literatura descrições de sistemas com microcomputadores dedicados. Atualmente todos os sistemas comerciais podem ser adquiridos com microcomputador acoplado. Descreveremos a seguir, sucintamente, o sistema Raman desenvolvido no Instituto de Física da USP, que se encontra disponível

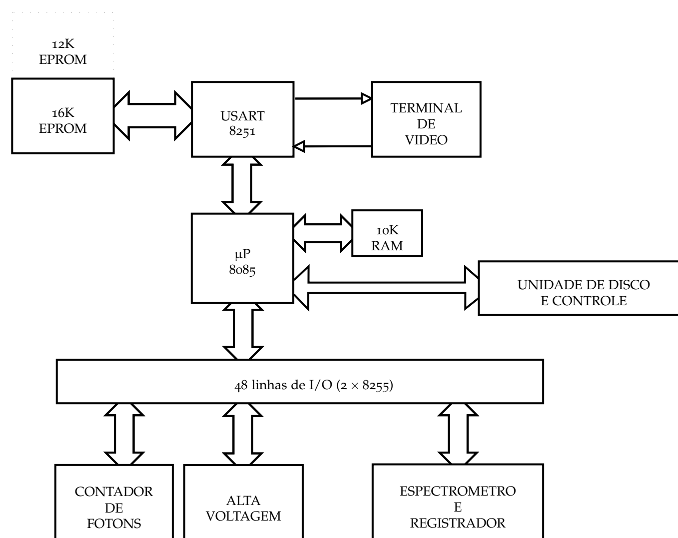


Figura 5.1.8:

para visita e pode ser reproduzido sem grandes dificuldades [5]. Trata-se de um sistema dos mais completos e versáteis.

O sistema Raman consiste em um espectrômetro duplo Jobin-Yvon mod. H2GS, um laser de íon de argônio Spectra Physics de 2 watts, um sistema de amostragem de reflexão múltipla e uma fotomultiplicadora RCA 31034 Ola refrigerada. Os pulsos são amplificados por um contador (progressivo e progressivo/regressivo) e os espectros são representados em um monitor de TV e num registrador XY. Uma UPC (Unidade de Processamento Central) baseada num microprocessador Intel 8085 controla os componentes eletrônicos do sistema (contador, fonte de alta tensão da fotomultiplicadora e registrador) assim como o espectrômetro. Suas características principais são 16 Kbytes de software e projeto modular. A UPC consiste no microprocessador 8085, 10 Kbytes de RAM estática, 16Kbytes de ROM, USART para o monitor de TV e 16 MMX de 2×1 para seleção manual/microcomputador. O sistema é controlado pelo monitor de TV mmod. TV02 da TDA com comunicação serial usando códigos ASCII. O diagrama de bloco do hardware é mostrada na Figura 5.1.8.

O hardware consiste no contador de fótons, fonte de alta tensão para a fotomultiplicadora e controles do registrador. Uma unidade de controle para um acionador de disco flexível Flexidisk mod. BR 500 de $5\,{}^1\!/\!_4{}'$ foi construída e programada.

O software possue dois conjuntos:

a) espectros Raman e

b) geração de programas.

O conjunto (a) contém: espectro simples e espectros múltiplos (armazenados em 4 Kbytes de memória A ou B), display de dados no monitor de TV, display de dados no registrador, média de A com B e armazenamento dos resultados em A ou B, A - B e |A - B|.

O conjunto (b) contém: escrever na RAM, leitura da RAM, *jump* a uma dada posição na RAM, gravação de EPROM, cópia da EPROM em RAM, ve-

rificação dos dados e apagamento da EPROM, transferência direta de códigos ASCII do teclado para a posição escolhida da RAM.

Neste sistema devem ser desenvolvidos pelo usuário os programas para processar os dados (espectros Raman). Em microprocessadores comerciais, podem já estar disponíveis programas para interpolação, correlação entre espectros, ajuste de curvas etc. Caso se disponha de um terminal gráfico, haverá disponível também o software para executar essas tarefas e outras mais. Os espectros são registrados nas memórias RAM A e B ou em disco flexível. A precisão do espectro no vídeo é de 20×78 pontos e no registrador é de 1000×2000 pontos.

5.1.9 Comparação do rendimento dos sistemas convencionais.

De modo a se ter uma idéia de como se comportam os diversos elementos de um arranjo experimental Raman com relação ao rendimento final do sistema, foi construída a Tabela 5.2.

Nela são mostrados os rendimentos relativos dos três lasers mais comuns utilizados em Raman com respeito ao nível de sinal para deslocamento Raman zero (linha Rayleigh) e de $3000\,\text{cm}^{-1}$, (intervalo que cobre as vibrações fundamentais moleculares). As informações da tabela não se aplicam a qualquer sistema, porém servem de indicação geral pois:

1. a eficiência de espalhamento molecular, conforme já foi visto em outro capítulo, depende da 4ª potência da frequência;

2. os lasers possuem diferentes potências de emissão, além de diferentes comprimentos de onda;

3. a sensibilidade das fotomultiplicadoras varia mais do que uma ordem de grandeza na região de 5000 a 8000 Å;

4. as eficiências das redes replicadas, com brilho, em um determinado comprimento de onda, cai para comprimentos de onda maiores e menores, apesar de variar menos para as redes holográficas;

5. a dispersão de um espectrômetro de rede, embora quase constante com o comprimento de onda, varia bastante no intervalo visível, de modo que um ajuste da fenda é necessário quando se trabalha com largura espectral da fenda constante.

Na coluna (a) da tabela 5.2 são dados os comprimentos de onda emitidos pelos lasers comumente utilizados em Raman. A coluna (g) mostra que os lasers que emitem em comprimentos de onda mais curtos tem eficiências de espalhamento bem maiores do que os lasers que emitem em comprimento de onda mais longos. Utilizando-se, por exemplo, a linha azul 4880 Å do laser de argônio para excitação, tem-se uma capacidade de espalhamento 2,8 vezes maior, comparada com a utilização da linha vermelha 6328 Å do laser He−Ne. Os dados da coluna (c) mostram, além disso, que os níveis de potência (Watt) do laser de íon de argônio são muito mais elevados que o do laser de He−Ne, o que acrescenta outra vantagem: ganha-se até 14 vezes mais potência utilizando-se excitação por 4880 Å de 1,1 W em lugar de 6328 Å de 80 mW. A coluna (d) mostra o efeito da eficiência da fotomultiplicadora FW130

a	b	c	d	e	f	g	h
Comprimento de onda do laser (Å)	Potência relativa do laser (80 mW =1,0)	Região de deslocamento Raman (cm^{-1})	Eficiência Quântica da foto-multiplicadora	Eficiência da rede	Fator de normalização para banda passante equivalente	Eficiência de espalha-mento molecular	Intensidade Raman relativa
He-Ne	1,0	0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6328		3000	0,25	0,80	1,6		0,32
Ar^+							
4880	14,0	0	2,3	1,2	0,59	2,8	64
		3000	1,5	1,1	0,81		51
5145	13,0	0	2,2	1,2	0,65	2,3	51
		3000	1,2	1,1	0,91		36
Cr^+							
5682	3,0	0	1,5	1,1	0,80	1,5	7,2
		3000	0,73	1,0	1,1		3,6
6471	3,0	0	0,9	1,0	1,0	0,90	4,1
		3000	0,17	0,75	1,7		1,0

b) a potência de 80 mW é a potência máxima do laser He-Ne comercial disponível

c) os deslocamentos Raman (Stokes) moleculares dispoem-se numa região entre 0 e 3000 cm^{-1}

d) esses valores referem-se a válvula FW130

e) esses valores referem-se a redes replicadas com comprimento de onda de brilho em 5000 Å, redes holográficas têm eficiência ainda mais uniforme

f) esses valores referem-se a luminosidade constante

h) os valores da coluna h são o produto das colunas: $b \times d \times e \times f \times g$

Tabela 5.2:

para os diversos lasers e a queda da sua sensibilidade em comprimentos de onda maiores. Por exemplo, no deslocamento de 3000 cm^{-1} da lina vermelha 6471 Å do laser de íon de criptônio a resposta da fotomultiplicadora é aproximadamente 0,1 do deslocamento correspondente da linha azul 4880 Å do laser de argônio. Apesar disso, seu nível de ruído ainda é suficientemente baixo nessa região, de modo que a FW130 pode ser usada até 8635 Å, correspondente a um deslocamento de 3500 cm^{-1} da linha 6471 Å.

A eficiência das redes de difração replicadas, coluna (e) decresce muito lentamente, de modo que no comprimento de onda mais longo de interesse (8030 Å , correspondente a 3000 cm^{-1} de 6471 Å do laser de criptônio) a perda é de apenas 25%. A situação é ainda mais favorável para as redes holográficas, para as quatro a eficiência é mais uniforme.

Os dados da coluna (f) levam em conta a variação da *largura instrumental* da fenda necessária para se obter uma *largura espectral* constante para os diferentes comprimentos de onda durante a varredura do espectro. O espectrômetro Jobin-Yvon HG2S descrito atrás tem aberturas de suas 4 fendas controladas por motores de passo, o que permite a programação de fendas por microprocessador. Como o número de onda é o recíproco do comprimento de onda, o número de cm^{-1}/Å varia em qualquer intervalo espectral. A dispersão do espectrômetro é de $2,5$ Å/mm em todo o intervalo espectral Raman, de modo que para fendas de 0,1 mm a banda passante espectral em 5000 Å será 1 cm^{-1}, enquanto que em 6328 Å ela será $0,59$ cm^{-1}. Esse fato permite trabalhar com fendas mais largas para excitação no vermelho comparadas com excitação no azul, mantendo-se a mesma largura espectral. Multiplicando-se os valores correspondentes das colunas (b) e de (d) até (g) obtém-se os valores da coluna (h) para a intensidade relativa do sinal Raman. Mesmo para igual potência de laser, espalhamento na linha 4880 Å do laser de argônio fornece sinal 4,6 vezes maior do que aquele obtido por espalhamento da linha 6328 Å do laser de He−Ne. Além disso, no exemplo da tabela 5.2, o nível de potência em 4880 Å é 14 vezes mais elevado. De outro lado, mesmo levando-se em conta que a largura instrumental da fenda é menor, pode-se concluir que, sempre que for possível, é muito mais conveniente a excitação de um espectro molecular utilizando-se a linha 4880 Å.

5.1.10 Sistemas especiais

Sistemas dedicados a aplicações especiais do efeito Raman são inúmeros. Aqui são mencionados apenas alguns exemplos ilustrativos descritos recentemente.

A. Sistema de amostragem intracavidade para gases. [6] A figura 5.1.9 mostra o esquema de um sistema de amostragem para gases que utiliza uma combinação de uma cuba de reflexão múltipla colocada na cavidade de um laser de argônio.

O laser comum pode ser sintonizado para diversos comprimentos de onda por meio da combinação prisma+espelho (LP+M) da figura. O sistema de espelho CM da cuba de gás VP coleta a luz espalhada que é projetada pelas lentes L_1e L_2 na fenda de entrada (S) do espectrômetro. O espelho de saída do laser é substituído por um espelho de elevada refletividade LM.

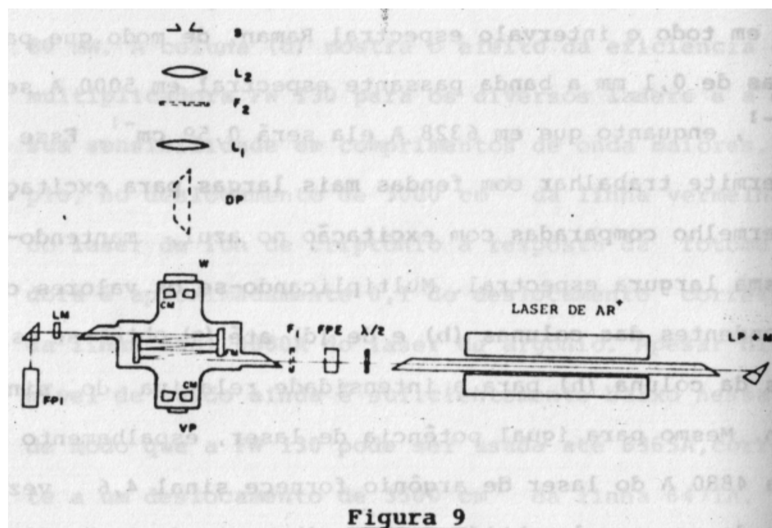


Figura 5.1.9:

B. Cuba de fibra óptica para líquidos. [7] Nesta técnica, que permite um enorme aumento na intensidade dos espectros Raman de líquidos e soluções, emprega-se uma fibra óptica capilar construída de vidro ou quartzo de índice de refração n_f, que é enchida com o líquido que possui índice de refração $n_\ell > n_f$. A figura 5.1.10 mostra em (a) a preparação do capilar e em (b) o acoplamento da luz de um laser com a fibra, por uma objetiva do microscópio. A luz incidente, assim como o espalhamento Raman são aprisionadas na fibra por reflexões internas e transitam no capilar.

Os capilares tem de 10 a 30 m de comprimento e como as perdas são pequenas, obtém-se elevadas intensidades de espalhamento Raman espontâneo, que podem chegar a 1000 vezes o valor os valores das intensidades obtidas com técnicas convencionais de irradiação de amostras. Com essa técnica é possível registrar bandas Raman de 2^a e 3ª ordem.

C. Sistema girante para espectroscopia Raman de diferença. [8] Este sistema pode ser utilizado no estudo de soluções, com subtração do espectro Raman do solvente, assim como no estudo de amostras que absorvem a radiação do laser, vaporizando-se ou sofrendo decomposição técnica. No caso da espectroscopia Raman de diferença o feixe laser passa alternadamente pela solução e pelo solvente, contidos em cubas diferentes. O cancelamento das bandas do solvente permite a determinação de bandas fracas encobertas e de pequenos deslocamentos de bandas devidos a interações das moléculas do soluto com as do solvente. Se a amostra também absorve, ela é girada com uma certa velocidade angular de modo que o calor gerado sobre a amostra no foco do laser não seja suficiente para vaporizá-la ou decompô-la.

D. Espectroscopia Raman remota. [9] Diversos arranjos já foram descritos para estudos de espectroscopia Raman de amostras de acesso difícil, como por exemplo, na poluição atmosférica, na emissão de chaminés e no escapa-

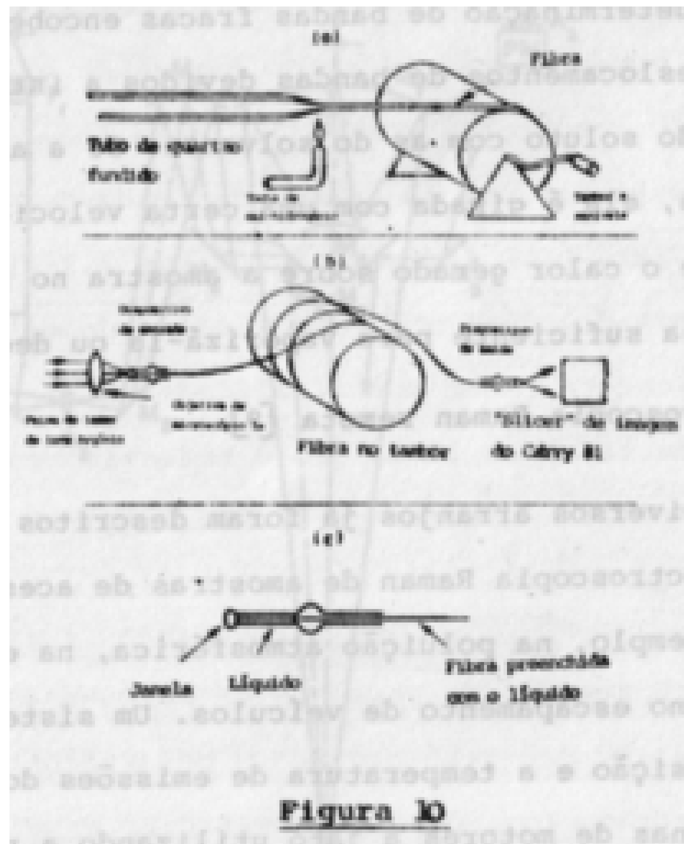

Fibra
Tubo de quartzo fundido
Fibra no tambor
Janela
Líquido
Fibra preenchida com o líquido
Figura 10

Figura 5.1.10:

mento de veículos. Um sistema para medir a composição e a temperatura de emissões do escapamento de turbinas de motores a jato utilizando a radiação retroespalhada de um laser de nitrogênio molecular pulsado com potência de 0,5 W em 3371 Å (ultravioleta), um telescópio receptor tipo Cassegrain de 60 cm e um monocromador Raman duplo de 1 m de distância focal.

O feixe do laser é projetado pelo espelho transmissor (M_4) na região do jato da turbina e o espalhamento pelos gases do escapamento é projetado pelos espelhos coletores $(M_7 + M_8)$ na fenda de entrada do monocromador duplo. O par de fendas A_1 e A_2 e lentes associadas L_1e L_2 do laser de nitrogênio constituem um filtro espacial de controle de modo, cuja imagem é amplificada coerentemente dentro do laser. Esse modo de operação permite o acoplamento com 100% de eficiência da emissão do laser com a imagem da região de espalhamento na fenda de entrada do monocromador. A região de superposição entre os campos de visão do transmissor e do receptor é controlada pelo ângulo θ, entre seus eixos, e pela largura da imagem da fenda do filtro espacial. O filtro DDDP (solução aquosa de 2,7-dimetil-3,6-diazaciclohepta-1,6-dieneperclorato) colocado na frente da fotomultiplicadora, tem por finalidade filtrar a radiação primária do laser em 3371 Å que é refletida com grande intensidade pelas numerosas partículas sólidas que, juntamente com os gases compõem o escape da turbina. O sistema é montado em dois caminhões, conforme o esquema da figura 5.1.12.

O conjunto transmissor/receptor contém o laser, as ópticas do transmissor e do receptor, o monocromador e o subsistema detector, além de sistemas de refrigeração, bombeamento e alimentação. O conjunto do operador contém o sistema de controle e de visualização. Todo o sistema é controlado por computador.

E. Espectroscopia Raman de nanosegundo e de picosegundo. [10] Para se estudar espécies moleculares que tem vida curta é necessário excitar e registrar simultaneamente todo o espectro Raman. Para isso um laser pulsado. Como a intensidade Raman é em geral pequena, um monocromador com varredura não pode ser usado, mesmo que o tempo de vida da molécula analisada seja superior ao intervalo de tempo necessário para fazer mecanicamente uma varredura rápida. Utiliza-se então o método PMRS (Pulsed Multichannel Raman Spectroscopy) com o qual se excita o espectro Raman com pulsos laser e se registra todo o espectro utilizando-se um espectrógrafo acoplado com detetores de imagem fotoelétricos muito sensíveis.

Um desses sistemas [10] funciona com um laser YAG (Ytrium Aluminum Garnet) com frequência dobrada (emite no verde 5320 Å) e opera com chaveamento Q e aprisionamento de modo (500 mJ de energia e 20 ns de duração). O espectrógrafo contém uma rede holográfica côncava acoplada a uma válvula intensificadora de imagem (I.I.) de 4 estágios e elevado ganho, colocada no lugar onde usualmente está a chapa ou filme fotográfico. Segue uma válvula Vidicom de televisão (T.V.C.) . O espectro espalhado é medido simultaneamente em diversos canais, cada um correspondendo a uma faixa diferente de números de onda. O gatilhamento da I.I. e da T.V.C. é sincronizado com o pulso de excitação laser e com o armazenamento e análise dos espectros Raman. Esse gatilhamento permite a amostragem do espectro Raman apenas durante o tempo de excitação com o pulso de laser. A I.I. é chaveada durante

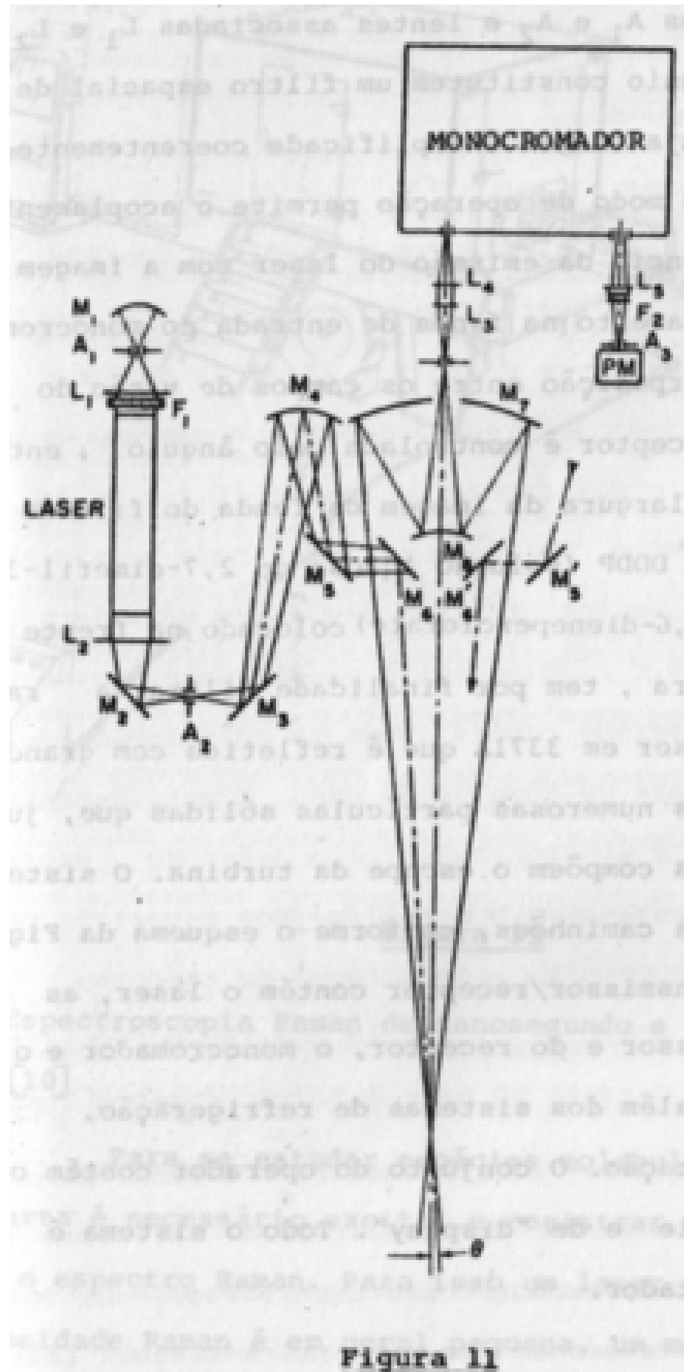


Figura 5.1.11:

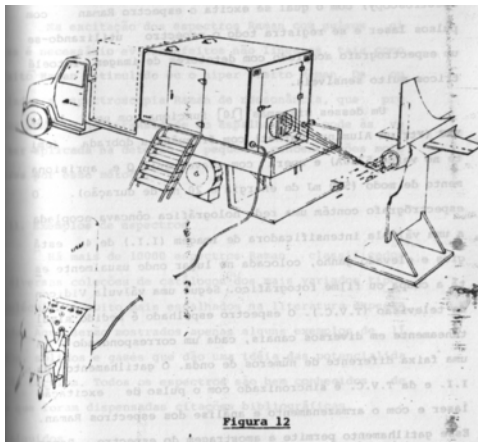


Figura 5.1.12:

50 ns e a T.V.C. durante 1 ns.

As linhas de varredura da T.V.C. são paralelas as bandas espectrais e aos sinais de vídeo correspondentes a números de onda adjacentes são transferidos aos canais analisadores adjacentes de uma memória. A leitura lenta dessa memória permite a transferência dos dados a um computador para processamento e traçado dos espectros Raman num registrador XY.

Na excitação dos espectros Raman com pulsos gigantes é necessário evitar efeitos não lineares, tais como o efeito Raman estimulado ou hiperefeito Raman. De outro lado, a espectroscopia Raman de ressonância, que produz um aumento na intensidade do espalhamento, pode as vezes ser aplicada na detecção de pequenas concentrações moleculares por esse método.

5.1.11 Exemplos de espectros

Há mais de 10000 espectros Raman classificados nas diversas coleções de catálogos dos mais variados tipos de moléculas e muito mais espalhados na literatura especializada. Aqui serão mostrados apenas alguns exemplos de líquidos, sólidos e gases que dão uma ideia das potencialidades da técnica. Todos os espectros são bem conhecidos de modo que foram dispensadas citações bibliográficas.

A. Líquidos A figura 5.1.13 mostra o espectro do tetracloreto de carbono (líquido incolor) obtido de uma pequena gota colocada em um fino capilar de maneira indicada em (a); (b) reproduz o espectro de 1 microlitro de líquido contido em um capilar de diâmetro 1,2 mm e (c) de 0,1 microlitro contido em um capilar 0,5 mm de diâmetro. (d) mostra a banda mais intensa (de 459 cm^{-1}) em alta resolução que permite a identificação de uma vibração fundamental de cada uma das diferentes espécies isotópicas, conforme dado na tabela 5.3.

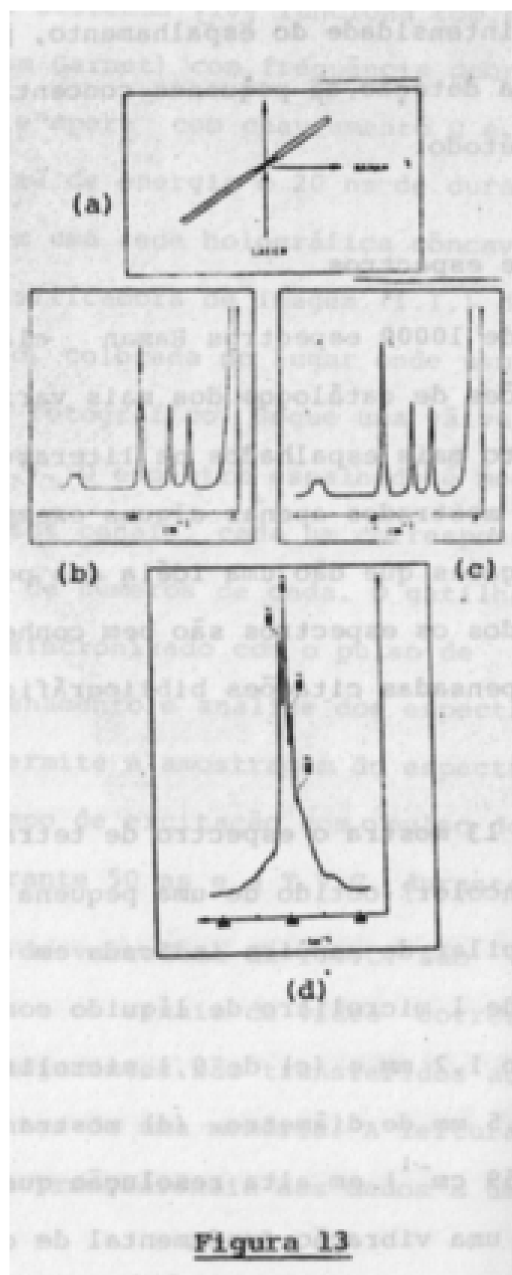


Figura 5.1.13:

B.Sólidos O exemplo seguinte se refere ao espectro Raman de um monocristal e será analisado com um pouco mais de detalhe porque as vibrações dos monocristais não são abordadas em outra parte desta publicação.

O estudo de monocristais por espectroscopia Raman é um método poderoso na determinação de sua estrutura. A possibilidade de se estudar amos-

Espécie isotópica	Porcentagem	Frequência (cm^{-1})
$C^{37}Cl_4$	0,4	-
$C^{35}C^{37}Cl_3$	4,7	452,7
$C^{35}C^{37}_2Cl_2$	21,1	456,1
$C^{35}C^{37}_3Cl$	42,1	459,3
$C^{35}Cl_4$	31,6	462,4

Tabela 5.3:

tras bem pequenas torna está técnica muito mais fácil de ser aplicada do que a técnica de absorção no infravermelho que, como foi visto em outros capítulos, fornece o mesmo tipo de informação. De outro lado, a espectroscopia Raman é aplicável sem maiores dificuldades no estudo da estrutura de cristais que não podem ser analisados de modo completo por métodos de difração de raios X ou de difração de elétrons, com os quais é difícil a localização de átomos leves devido ao seu baixo poder de difração.

Como já foi mostrado em outros capítulos, os dados referentes à polarização dos espectros Raman permitem uma atribuição não ambígua dos modos de vibração fundamentais às várias classes de simetria de molécula. Isso também é possível para os modos de vibração característicos. da rede. Devido á radiação dos lasers utilizados em Raman ter uma direção e um plano de polarização muito bem definidos, as informações obtidas são confiáveis. O método de amostragem é simples,bastando fixar o cristal, previamente orientado, em uma cabeça goniométrica que permite um posicionamento angular preciso e também a rotação do cristal ao redor de 3 eixos. A rotação utilizada para especificar as direções de propagação da radiação incidente e da polarização é devida a Porto [11] que também analiso o espectro Raman de um monocristal de tungstato de cálcio que é objeto deste exemplo [12]. A notação é baseada na figura 5.1.14, que exemplifica a notação para o caso X(YZ)Y.

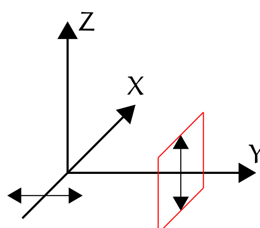


Figura 5.1.14:

Nesse caso

- X é a direção de propagação da luz incidente (laser)
- (Y é a direção de polarização da luz incidente
- Z) é a direção de polarização da luz espalhada
- Y é direção de propagação da luz espalhada.

O cristal de tungstato de cálcio é do tipo chelita e tem simetria C_{4h}. Sua célula unitária possui duas moléculas e o número de modos vibracionais independentes é dado por $3N = 36$, sendo N o número total de átomos na célula unitária. Esses modos são distribuídos entre 26 espécies de acordo com o esquema

$3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u$

Destes, apenas os modos g aparecem no espectro Raman, e são em número de 13. O espectro Raman completo, como ele se apresenta sem analisador de polarização é dado na figura 5.1.15(a). Dez bandas diferentes são observadas, o que é explicado supondo-se que três delas apresentem degenerescência acidental, conforme indicado na figura:

A_g e B_g para $217\,cm^{-1}$

A_g e B_g para $336\,cm^{-1}$

B_g e E_g para $400\,cm^{-1}$

Fazendo uso de medidas de polarização pode-se atribuir as espécies dos vários modos. Por exemplo, no espectro X(ZZ)Y da figura 5.1.15(b) apenas aparecem as vibrações do tipo A_g. Na figura 5.1.15(c) é mostrado o espectro X(YY)Z no qual só aparecem as vibrações A_g e B_g. O modo $E_g$de $117\,cm^{-1}$ que aqui aparece fracamente tem origem devido a uma pequena desorientação do cristal.

C. Gases Os espectros Raman de gases possuem algumas características diferentes dos espectros dos sólidos e líquidos, como já visto, pois as moléculas podem girar livremente, podendo apresentar um espectro rotacional puro bem definido além de ma estrutura rotacional em suas bandas vibracionais. Isso ocorre principalmente com as moléculas mais leves e mais simples, para as quais os níveis de energia rotacionais são mais espaçados. O espectro Raman da molécula de oxigênio obtido com excitação pela linha 5145 Å de um laser de argônio com 200 mW de potência e utilizando um sistema de amostragem de reflexão múltipla, como o descrito na figura 5.1.4, é mostrado na figura 5.1.16.

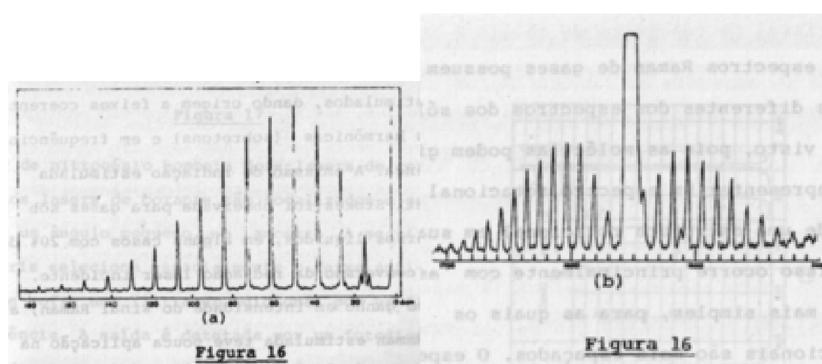


Figura 5.1.16:

Em (a) temos o espectro rotacional puro, que aparece adjacente à posição da linha excitadora, com as linhas rotacionais igualmente espaçadas entre si de $11,5\,cm^{-1}$. A figura (b) mostra a estrutura da banda de vibração-rotação,

com o intenso ramo Q em $1556\,\mathrm{cm}^{-1}$ e as transições rotacionais localizadas simetricamente, de cada lado do ramo.

5.2 Efeitos Raman não lineares

Com lasers pulsados pode-se obter, potências de pico de emissão de megawatts (e mesmo gigawatts). Isso permite por irradiação a observação de efeitos devidos às respostas não lineares das moléculas aos campos ópticos elevados, conforme será tratado teoricamente no capítulo 6.3. Veremos somente o efeito CARS [13], por ser de maior aplicação.

5.2.1 CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy)

Em potências elevadas aparecem processos de espalhamento estimulados, dando origem a feixes coerentes em frequências harmônicas (sobretons) e em frequências de soma e diferença. A emissão de radiação estimulada Raman Stokes e anti-Stokes foi observada para gases sob pressão e para diversos líquidos, em alguns casos com 20% de eficiência de conversão da radiação do laser incidente. Apesar desse enorme ganho em intensidade do sinal Raman, a espectroscopia Raman estimulada teve pouca aplicação na espectroscopia molecular porque a exigência do elevado limiar limita a emissão somente às bandas Raman mais intensas. Felizmente, essas limitações são contornadas pela técnica CARS, pois ela conserva as vantagens de coerência e intensidade de sinal da espectroscopia Raman estimulada mantendo também as características gerais da aplicabilidade da espectroscopia Raman convencional. A figura 5.2.1 mostra o arranjo experimental para o processo CARS.

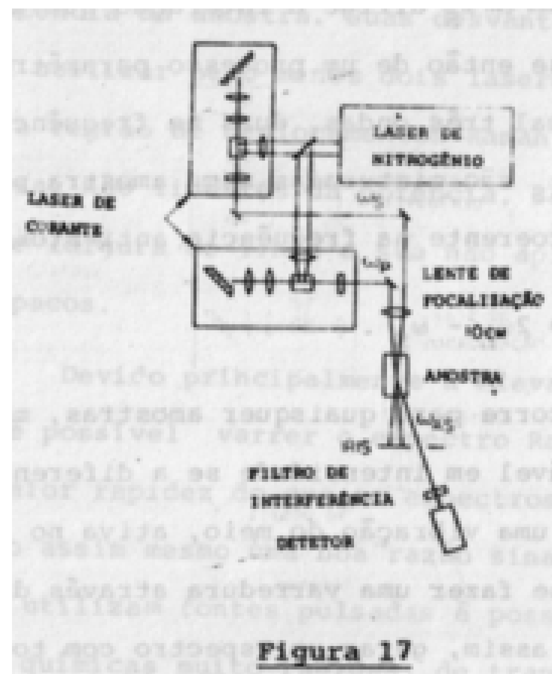


Figura 5.2.1:

Um laser de nitrogênio bombeia dois lasers de corante. Os feixes lasers de corante são focalizados e se cruzam, formando um ângulo pequeno, na amostra. A seguir um diafragma íris seleciona espacialmente o feixe anti-Stokes coerente que sofre filtragem adicional por um filtro de interferência. A saída é detetada por um fotodiodo e processada por um integrador *boxcar* de duplo canal e dirigida a um registrador. Não é necessário, neste caso um monocromador ou uma válvula fotomultiplicadora. No espalhamento Raman linear, radiação de frequência ω_L proveniente do laser sofre espalhamento molecular dando origem à radiação deslocada Stokes ω_S. Aumentando-se a potência de ω_L acima de um limiar aparece uma emissão estimulada em ω_S, colinear com ω_L que, combinado com ω_L, produz emissão estimulada anti-Stokes em ω_{AS}. No processo CARS, um segundo laser que emite em ω_S dirige a interação que fera o feixe de ω_{AS}. Trata-se então de um processo paramétrico de quatro ondas no qual três ondas, duas na frequência ω_L e uma na frequência ω_S são misturadas numa amostra para produzir um novo feixe coerente na frequência anti-Stokes,

$$\omega_{AS} = 2\omega_L - \omega_S.$$

Essa mistura ocorre para quaisquer amostras, mas sofre aumento considerável em intensidade se a diferença $\omega_L - \omega_S$ se aproxima de uma vibração do meio, ativa no Raman. Variando-se ω_S pode-se fazer uma varredura através da frequência vibracional e, assim, gerar um espectro com toda a informação normalmente contida num espectro Raman usual.

As frequências escolhidas para os dois lasers de corante podem ser quaisquer, desde que seus valores tenham diferenças correspondentes a um modo

vibracional Raman da amostra. É vantajoso trabalhar em frequências altas pois a eficiência de espalhamento, como já foi visto, cresce com a 4^apotência da frequência anti-Stokes. Arranjos que operam com um laser de rubi ou um laser YAG dobrado fornecendo ω_L, bombeando um laser de corante que fornece ω_S, já foram descritos. No caso de estudo de líquidos foi também utilizada a combinação de um laser de argônio CW (que dava ω_L) bombeando um laser de corante (dando ω_S).

As principais vantagens do método CARS são sua eficiência muito alta de conversão, a coerência espacial da emissão gerada e a discriminação em relação a possível fluorescência da amostra. Suas desvantagens são a necessidade de utilizar pelo menos dois lasers sintonizáveis para cobrir a região de deslocamentos Raman de 3000 cm^{-1}, as dependências não lineares da potência, seção de choque, densidade e largura de linha e sua não aplicabilidade a materiais opacos.

Devido principalmente à elevada intensidade do sinal, é possível varrer o espectro Raman anti-Stokes com muito maior rapidez do que em em espectros Raman espontâneos, mantendo assim mesmo uma boa relação sinal/ruído. Também, como se utilizam fontes pulsadas é possível o estudo de reações químicas muito rápidas, de transferência de energia e de dinâmica de fluídos, detetando-se sinais Raman em escala de nanosegundos e mesmo de picosegundos.

Seus maiores campos de aplicação encontram-se no estudo de gases a baixas pressões. Por exemplo, 100 ppm de H_2 em N_2, irradiadas com 1 MW de potência laser fornece cerca de 1W de potência de radiação anti-Stokes de H_2 [14]. Em gases rarefeitos, para os quais o sinal de fundo pode ser discriminado por separação angular é possível detetar um sinal com uma pressão do gás de 10^{-10} atm.

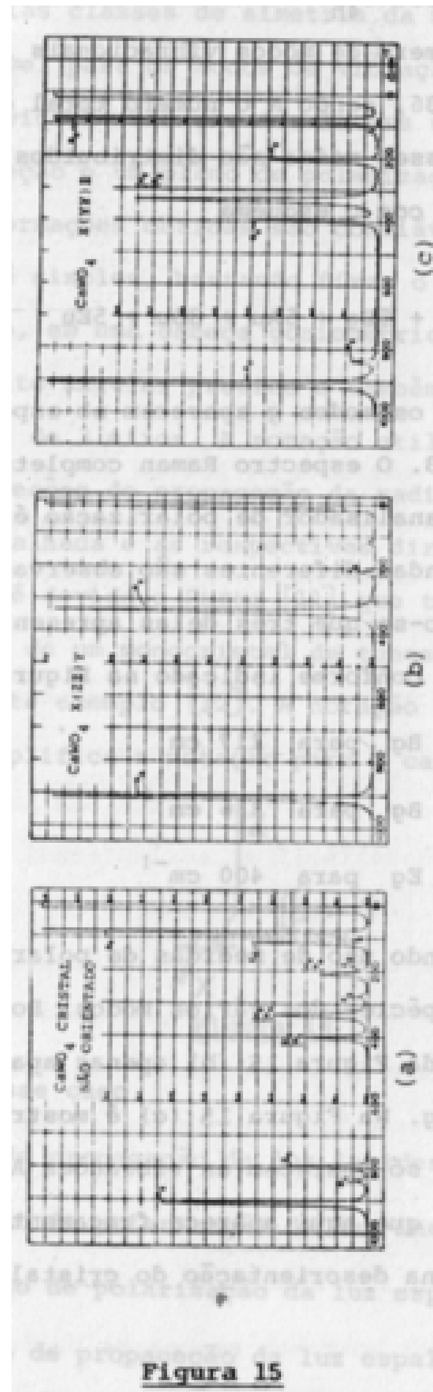


Figura 5.1.15:

Referências Bibliográficas

[1] SILVA, S.C. Dissertação de Mestrado, Inst. de Física da Univ. de São Paulo, (1984). 5.1.3

[2] Catálogo, Jobyn-Yvon, Longjumean 91160, França. 5.1.4

[3] Catálogo, Cary Instruments, Monrovia 91016, EUA. 5.1.4

[4] Spex Speaker, 8, nº 4, (1968). 5.1.5

[5] Forneris, R. & Moreira Neto, J. R. Proc. 9th International Confer on Raman Spectroscopy, Tokyo, (1984). 5.1.8

[6] WEBER, Alfons (Ed.). Raman spectroscopy of gases and liquids. Springer Science & Business Media, 2012. 5.1.10

[7] WALRAFEN, G. E.; STONE, J. Intensification of spontaneous Raman spectra by use of liquid core optical fibers. Applied Spectroscopy, v. 26, n. 6, p. 585-589, 1972. 5.1.10

[8] DEMTRÖDER, Wolfgang. Springer series in chemical physics. Laser spectroscopy, v. 5, p. 107, 1981. 5.1.10

[9] LAPP, Marshall; PENNEY, C. Murray (Ed.). Laser Raman gas diagnostics. New York: Plenum Press, 1974. 5.1.10

[10] DEFFONTAINE. A.; GRASE, F.; ROSE. B.; BRIDOUX, M. Proc. 7th Int. Raman Conf. Ottawa (1980) p240 5.1.10

[11] DAMEN, T. Co; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman effect in zinc oxide. Physical Review, v. 142, n. 2, p. 570, 1966. 5.1.11

[12] PORTO, S. P. S.; SCOTT, J. F. Raman Spectra of $CaWO_4$, $SrWO_4$,$CaMoO_4$, and $SrMoO_4$. Physical Review, v. 157, n. 3, p. 716, 1967. 5.1.11

[13] NILBLER, J. W. & KNIGHTTENNAREF, G.V. [6] p. 253 e ref. [8] p 446. 5.2

[14] REGNIER P. R. & TARANM J.P.E. p 87 ref. [9]

5.2.1

Capítulo 6

Efeitos Raman Especiais

Márcia L. A. Temperini

Instituto de Física - Universidade de São Paulo

6.1 Efeito Raman Ressonante

O efeito Raman ressonante ocorre quando uma molécula é excitada por uma radiação cuja frequência se aproxima ou coincide com o valor da frequência de uma transição eletrônica permitida da molécula. O espectro Raman ressonante é caracterizado pela alta intensidade das bandas e pelo aparecimento de um grande número de bandas harmônicas e de combinação. Na figura 6.1.1 apresentamos um espectro ressonante típico.

Na figura 6.1.2 mostramos os vários tipos de espalhamento Raman que se originam da diferença entre a frequência excitante e a frequência de absorção eletrônica da molécula. No esquema A temos o espalhamento Raman normal: frequência excitante bem diferente da frequência de absorção da molécula. No

$$a: \quad n\nu_1 + \begin{cases} 68 \\ 106 \\ 38 \end{cases} \qquad b: \quad n\nu_1 + \begin{cases} 192 \\ 203 \end{cases} \qquad c: \quad n\nu_1 + \begin{cases} 285 \\ 300 \\ 320 \end{cases}$$

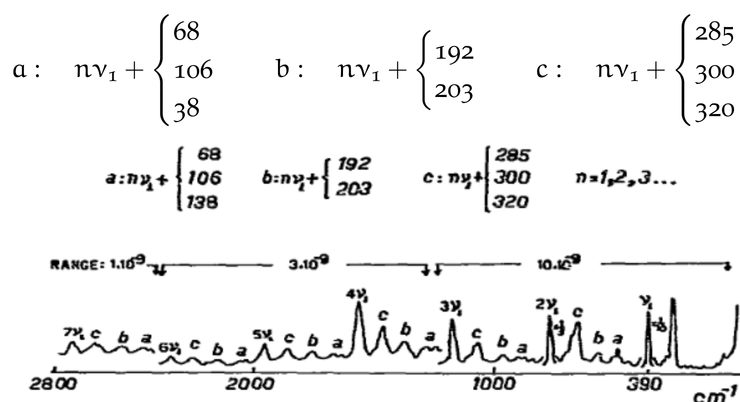


Figura 6.1.1:

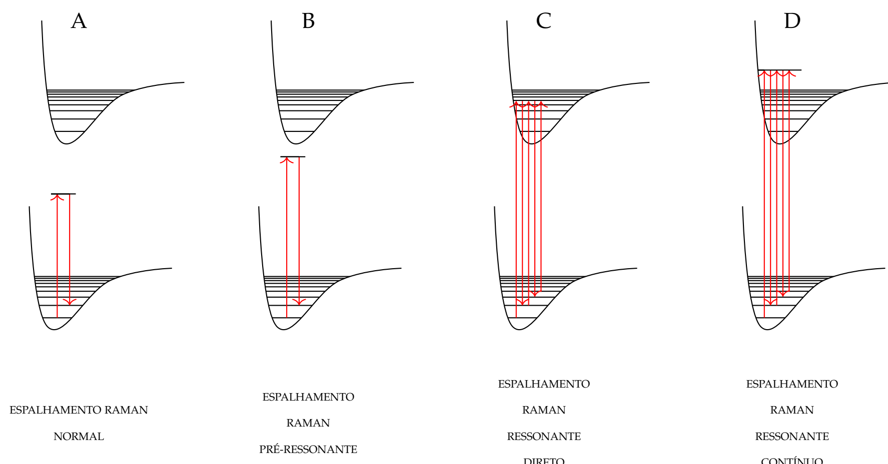


Figura 6.1.2:

esquema B temos o espalhamento Raman Pré-Ressonante: a frequência excitante se aproxima da frequência de absorção eletrônica. No caso C e D temos o espalhamento Raman Ressonante: em C a energia de excitação coincide com níveis vibracionais (ou rotacionais) do estado eletrônico ressonante, mais especificamente é chamado espalhamento Raman ressonante discreto. No caso D a energia excitante leva a molécula a níveis contínuos dissociativos do estado eletrônico ressonante, é o chamado efeito Raman ressonante contínuo.

O estudo do efeito Raman ressonante está intimamente relacionado com o desenvolvimento dos lasers como fonte de excitação dos espectros Raman, devido à disponibilidade de um número grande de frequências excitantes.

A principal vantagem do efeito Raman ressonante como técnica espectroscópica reside na intensificação das bandas Raman. Esta intensificação permite detectar compostos cuja concentração é da ordem de 10^{-6} M. Além do mais, esta intensificação é seletiva, isto é, somente bandas cujos modos normais de vibração estejam ligados ao grupo cromóforo da molécula serão intensificadas.

O estudo do efeito Raman ressonante, através do perfil de excitação (variação da intensidade da banda Raman em função da frequência excitante), traz informações sobre a interação eletrônica-vibracional, que por sua vez possibilita atribuir as frequências eletrônicas ressonantes e determinar mudanças na geometria da molécula quando esta é excitada.

Iniciaremos nossa abordagem sobre o efeito Raman ressonante por suas teorias, pois sem seu conhecimento fica difícil entender as linhas e objetivos dos trabalhos experimentais.

Seria impossível discutir todas teorias, devido ao se grande número e sua complexidade. Na literatura encontramos excelentes trabalhos de revisão [1, 2, 3, 4, 5, 6] ou que trazem uma abordagem completa sobre as teorias, cujo tratamento matemático é bastante complexo [7, 8]. Nos restringiremos a comentar dois tratamentos teóricos, que utilizamos em trabalhos nesse campo.

A intensidade de uma banda Raman corresponde à transição do estado

inicial i para o estado final f é dada por

$$I_{fi} = \frac{2^3\pi}{3^2c^4}\omega_S^4 I_0 \left|\sum_{\rho\sigma} \alpha_{fi}^{\rho\sigma}\right|^2 \tag{6.1.1}$$

onde ω_s é a frequência da luz espalhada, I_0 é a intensidade da luz incidente, $\rho\sigma$ são respectivamente a polarização da luz espalhada e incidente, e α_{fi} é o tensor de polarizabilidade Raman, que dá a probabilidade da transição $i \to f$.

A equação 6.1.1 mostra que a intensidade Raman depende da quarta potência da frequência espalhada; veremos que o tensor de espalhamento na condição de ressonância ou pré-ressonância também apresentará uma dependência com frequência excitante (ω_0).

O cálculo do tensor de espalhamento Raman envolve a interação do fóton incidente com os estados próprios da molécula. Vários tratamentos [4, 5, 6, 7, 8, 9] conduzem à expressão:

$$\alpha_{fi}^{\rho\sigma} = {\sum_e}' \left[\frac{\langle\Psi_f|\mu_\rho|\Psi_e\rangle \langle\Psi_e|\mu_\sigma|\Psi_i\rangle}{E_0 - E_i - \hbar\omega_0} + \frac{\langle\Psi_f|\mu_\rho|\Psi_e\rangle \langle\Psi_e|\mu_\sigma|\Psi_i\rangle}{E_0 - E_i + \hbar\omega_0} \right] \tag{6.1.2}$$

onde μ é o operador do momento de dipolo elétrico, $\sum'$ é a somatória para $e \neq i$ e $e \neq f$, Ψ_k e E_k são respectivamente as autofunções e os autovalores do Hamiltoniano molecular.

Quando a frequência do fóton excitante é próxima à frequência da absorção eletrônica o denominador do primeiro termo torna-se pequeno e o do segundo termo se aproxima de $2\hbar\omega_0$. Podemos desprezar o segundo termo e introduzir no denominador do primeiro termo a constante de amortecimento Γ_e, para que o tensor de polarizabilidade não se torne infinito quando a frequência excitante se aproxima da frequência de absorção. Resulta, então:

$$\alpha_{fi}^{\rho\sigma} = {\sum_e}' \frac{\langle\Psi_f|\mu_\rho|\Psi_e\rangle \langle\Psi_e|\mu_\sigma|\Psi_i\rangle}{E_0 - E_i - \hbar\omega_0 + i\Gamma_e} \tag{6.1.3}$$

Esta expressão poderia ser calculada se as autofunções e as energias próprias do Hamiltoniano molecular fossem bem conhecidas. As diferenças entre os vários tratamentos teóricos para o efeito Raman ressonante reside nas diferentes aproximações efetuadas para se calcular essas funções e energias.

6.1.1 Tratamento de Albrecht

Uma da maneiras usadas por Albrecht [10] e melhorada por Tang e Albrecht [11], para simplificar a equação 6.1.3, foi descrever as autofunções de onda como funções de ondas adiabáticas de Born-Oppenheimer, isto é, $\Psi_e(r,Q) = \Phi_e^{ad}(r,Q)\chi_{ev}(Q)$, onde a função de onda eletrônica (Φ_e) é dependente das coordenadas dos elétrons (r) para uma dada configuração nuclear (Q), enquanto que a função de onda vibracional (χ_{ev}) só depende das coordenadas nucleares.

Neste tratamento a curva potencial é harmônica $\partial E_e/\partial Q_e = 0$ e a energia potencial é expandida em termos de suas coordenadas nucleares na posição de equilíbrio:

$$E_e = E_e^b + \left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_e}\right)_0 Q_e + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial Q_e^2}\right)_0 Q_e^2 = \qquad E_e^b + \frac{1}{2}\Omega^2 Q_e^2$$

onde Ω é a frequência angular vibracional e E_e^b é a energia no fundo do poço de potencial.

As energias potenciais dos estados excitados são expandidas em função das coordenadas nucleares de equilíbrio do estado fundamental, isto é:

$$E_e = E_e^0 + \left(\frac{\partial E_e}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial Q_e^2}\right)_0 Q^2 = \qquad E_e^0 - \Omega^2 \Delta_e Q + \frac{1}{2}\Omega^2 Q^2$$

onde E_e^0 é a energia do estado excitado na configuração nuclear de equilíbrio do estado fundamental (energia vertical) e Δ_e é o parâmetro de deslocamento entre as curvas potenciais do estado fundamental e excitado.

Substituindo na equação 6.1.3 as funções de onda por funções adiabáticas de Born-Oppenheimer temos:

$$\alpha_{gf\,gi}^{\rho\sigma} = \sum_{ev}{}' \frac{\left\langle \Psi_g^{ad}\chi_{gf} \left|\mu_\rho\right| \Phi_e^{ad}\chi_{ev}\right\rangle \left\langle \Psi_e^{ad}\chi_{ev} \left|\mu_\sigma\right| \Phi_g^{ad}\chi_{gi}\right\rangle}{E_{ev} - E_{ge} - \hbar\omega_0 + i\Gamma_e}$$

O acoplamento entre estados eletrônicos, via vibracional, é introduzido através da expansão de Herzberg-Teller até primeira ordem das funções de onda eletrônicas:

$$\left|\Phi_e^{ad}\right\rangle = |\Phi_e^0 > + \sum_a \sum_s{}' |\Phi_s^0\rangle \frac{\left\langle \Phi_s^0 \left| \frac{\partial H_E}{\partial Q_a} \right| \Phi_e^0 \right\rangle}{E_e^0 - E_s^0} Q_a$$

onde Φ_e^0 é a função de onda vertical (calculada na posição de equilíbrio nuclear no estado fundamental) e

$$\left\langle \Phi_s^0 \left| \frac{\partial H_E}{\partial Q_a} \right| \Phi_e^0 \right\rangle = h_{es}^a$$

é a energia de perturbação por unidade de deslocamento do a-ésimo modo normal, Q_a, devida a mistura dos estados eletrônicos excitados. H_E é o Hamiltoniano do movimento eletrônico numa posição fixada dos núcleos.

Aplicando esta expressão do acoplamento vibrônico e admitindo a possibilidade do estado fundamental também acoplar vibronicamente com os estados excitados, o tensor Albrecht se reduz à expressão:

$$\alpha_{gf\,gi}^{\rho\sigma} = A' + A + B + C$$

,onde:

$$A'^{\rho\sigma} = \sum_{v}{}' \frac{M^{\rho}_{ge} M^{\sigma}_{eg}}{E_{ev} - E_{gi} - \hbar\omega_0 + i\Gamma_{ev}} \langle f|v\rangle\langle v|i\rangle$$

$$A^{\rho\sigma} = \sum_{e}\sum_{v} \frac{M^{\rho}_{ge} h_{ee} M^{\sigma}_{eg}}{E_{ev} - E_{gi} - \hbar\omega_0 + i\Gamma_{ev}} \langle v|Q|i\rangle$$

$$B^{\rho\sigma} = \sum_{s}{}'\sum_{v} \frac{M^{\rho}_{ge} h_{es} M^{\sigma}_{sg} \langle f|v\rangle \langle v|Q|i\rangle}{(E_{ev} - E_{gi} - \hbar\omega_0 + i\Gamma_{ev})(E^0_e - E^0_s)} + \frac{M^{\rho}_{gs} h_{es} M^{\sigma}_{eg} \langle f|Q|v\rangle \langle v|i\rangle}{(E_{ev} - E_{gi} - \hbar\omega_0 + i\Gamma_{ev})(E^0_e - E^0_s)}$$

$$C^{\rho\sigma} = \sum_{s}{}'\sum_{v} \frac{M^{\rho}_{ge} M^{\sigma}_{es} h_{sg} \langle f|v\rangle \langle v|Q|i\rangle}{(E_{ev} - E_{gi} - \hbar\omega_0 + i\Gamma_{ev})(E^0_g - E^0_s)} + \frac{h_{gs} M^{\rho}_{es} M^{\sigma}_{eg} \langle f|Q|v\rangle \langle v|i\rangle}{(E_{ev} - E_{gi} - \hbar\omega_0 + i\Gamma_{ev})(E^0_g - E^0_s)}$$

onde
$M^{\rho}_{ge} = \langle \Phi^0_s|\mu_\rho|\Phi^0_e\rangle$,
$\langle f|v\rangle = \langle \chi_{gf}|\chi_{ev}\rangle$ e
$\langle f|Q|v\rangle = \langle \chi_{gf}|Q|\chi_{ev}\rangle$.

Os termos A e A' envolvem acoplamento com um único estado eletrônico excitado. O termo A é diferente de zero somente para vibrações totalmente simétricas, pois h_{ee} é nulo a menos que $\partial H_E/\partial Q$ pertença à representação totalmente simétrica.

O termo B envolve acoplamento entre o estado eletrônico ressonante e outros estados eletrônicos excitados. As vibrações que apresentam maior intensificação através desse termo são aquelas efetivas em promover este acoplamento, portanto, devem possuir qualquer simetria contida no produto direto das representações dos estados eletrônicos que elas acoplam. Esta intensificação depende da grandeza dos termos h_{es}, M_{ge} e M_{gs} .

O termo C é o menos importante, pois envolve acoplamento entre o estado fundamental e estados eletrônicos excitados, com grande diferença de energia.

Os resultados de Albrecht e Tang foram melhorados por Friedman e col. [12], Mingardi e col. [13] e Small e col [14] através da introdução de correções não adiabáticas. A formulação geral do termo B de Albrecht após essas correções fica:

$$B' = -\sum_{ev}\sum_{su} B_{ev,su} \frac{(u-v)\hbar\Omega}{E^0_e - E^0_s}, \text{ onde}$$

$$B_{ev,su} = \frac{M^{\rho}_{ge} h_{es} M^{\sigma}_{sg} \langle f|v\rangle \langle v|Q|u\rangle \langle u|i\rangle}{(E_{ev} - E_{gi} - \hbar\omega_0 + i\Gamma_{ev})(E_{su} - E_{gi} - \hbar\omega_0 + i\Gamma_{sv})}$$

Para calcular perfil de excitação de vibrações não totalmente simétricas, usando a expansão de Herzberg-Teller, a equação acima dá o resultado mais correto, porque leva em consideração interação adiabática e não adiabática.

6.1.2 Tratamento de Peticolas

Para calcular o tensor de espalhamento Raman Peticolas e col. [15] utilizaram a teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem, onde o Hamiltoniano de perturbação é tomado como $H_{e\nu} + H_{eR}$ (interação eletrônica-vibracional e interação elétron-radiação). Esta teoria supõe a curva potencial harmônica, faz uso da aproximação vertical (supõe que praticamente não haja deslocamento das curvas potenciais dos estados eletrônicos fundamental e excitados), e supõe que as funções de onda vibracionais que aparecem nas autofunções vibrônicas são autofunções do estado fundamental.

Na condição de ressonância, desprezando o termo C, obteve a seguinte expressão para o tensor Raman:

$$\alpha^{\rho\sigma}_{gf\,gi} = -\sum_{es} \frac{M^{\rho}_{sg} h_{es} M^{\sigma}_{eg} \langle f|Q|i\rangle}{(E^{o}_{e} - E^{o}_{g} + (f-i)\hbar\Omega - \hbar\omega_{o} + i\Gamma_{e})(E^{o}_{s} - E^{o}_{g} - \hbar\omega_{o} + i\Gamma_{s})}$$

A maior diferença entre este resultado e o de Albrecht e Tang é que a soma sobre os estados vibracionais não aparece e que esta expressão contém os termos diagonais $(e = s)$ que correspondem ao termo A de Albrecht, que só aparecem na teoria de Albrecht após desenvolver o denominador do termo A'.

Peticolas e col. [16] rearranjaram a equação anterior, para facilitar o cálculo consideraram apenas um estado ressonante e a generalizaram para a criação (ou aniquilação) de n fônons vibracionais originando o espalhamento Stokes (ou anti-Stokes). Como resultado obtiveram o elemento de tensor de espalhamento na forma:

$$\alpha^{\rho\sigma}_{gf\,gi} = \frac{M^{\rho}_{ge} h_{ee} M^{\sigma}_{ge} \langle f|Q|i\rangle}{\prod_{m=0}^{n}(E_{e} - E_{g} - \hbar\omega_{o} \pm m\hbar\Omega + i\Gamma_{e})} \tag{6.1.4}$$

onde Ω é a frequência angular vibracional e n é a ordem da transição vibracional. O sinal $+$ no denominador é valido para o espalhamento Stokes e o sinal $-$ para o espalhamento anti-Stokes.

Considerando a equação 6.1.4, o primeiro fator no denominador corresponde a $m = 0$ e ao termo $M_{ge}/(E_e - E_g - \hbar\omega_o + i\Gamma_e)$, que é a interação do fóton incidente com o nível eletrônico ressonante. Cada fônon criado $(+)$ ou $(-)$ corresponde ao fator $h_{ee}/(E_e - E_g - \hbar\omega_o \pm m\hbar\Omega + i\Gamma_e)$ com $m = 1$ para o modo fundamental, $m = 2$ para a primeira harmônica, etc. O fóton espalhado dá origem ao termo M^{σ}_{ge}.

O aumento de intensidade nas bandas de ordem vibracional alta fica justificado pela expressão 6.1.4, pois na expressão da intensidade de uma harmônica de ordem n já há contribuição, no denominador de ressonância, dos termos da radiação excitante e da fundamental. É interessante observar, pelo denominador de ressonância, que a intensidade de uma determinada harmônica pode sofrer maior aumento do que as outras, desde que ela satisfaça melhor a condição de ressonância.

Garozzo e Galluzi [17] compararam as diversas teorias para o efeito Raman ressonante e verificaram que a teoria de Peticolas e col. é mais completa, pois leva em consideração tanto o acoplamento de Herzberg-Teller como também

o acoplamento não adiabático. Quando as separações entre os estados eletrônicos envolvidos no acoplamento é pequena, a teoria de Peticolas é superior à de Albrecht. Por outro lado, se o deslocamento das curvas potenciais for grande, a teoria de Albrecht é mais precisa.

6.1.3 Discussão de alguns trabalhos experimentais

Antes de passarmos a discutir o efeito Raman ressonante de algumas moléculas abordaremos algumas considerações gerais sobre a obtenção dos espectros Raman ressonante.

Na maioria dos trabalhos experimentais são obtidos os perfis de excitação dos modos vibracionais. O perfil de excitação representa a variação da intensidade Raman em função da frequência excitante. A finalidade desse perfil é evidenciar a dependência do tensor de espalhamento Raman com a frequência da radiação excitante, o que por sua vez fornecerá dados sobre o tipo de acoplamento vibracional eletrônico, sobre a simetria dos estados excitados, seus deslocamentos e energia em relação ao estado fundamental.

A intensidade Raman experimental está sujeita a outros fatores que variam com a frequência excitante, além do tensor de espalhamento. Estes fatores podem ser puramente experimentais, como: geometria do espalhamento, eficiência do espectrômetro em diferentes regiões espectrais, potência da radiação laser excitante etc, ou podem ser intrinsecamente relacionados com propriedades da molécula, como absorção da luz incidente e espalhada. Esses fatores devem ser corrigidos antes de se obter o perfil de excitação.

O modo mais prático para se efetuar estas correções é utilizar um padrão interno, que não apresente efeito Raman ressonante mas reflita na sua intensidade a variação de todos esses fatores dependentes da radiação excitante.

Para um espectro Raman ressonante apresentar uma boa relação sinal/ruído é necessário trabalhar com amostra diluída (o fator de absorção aumenta muito mais com a concentração do que a intensidade Raman) e a incidência do laser ser quase tangencial à parede da cela (para evitar absorção de luz espalhada). Outro requisito essencial para se obter o espectro Raman ressonante é trabalhar com celas rotatórias, pois elas evitam a incidência apenas num determinado ponto da amostra, que poderia causar decomposição da mesma devido a forte absorção.

Em virtude do grande número de trabalhos experimentais sobre o efeito Raman ressonante, com os mais variados enforques, seria impossível uma discussão completa sobre os mesmos. Restringiremos à abordagem de sistemas de maior interesse e aqueles que foram por nós estudados.

Hemoproteinas

O espectro de absorção das metalporfirinas apresenta duas bandas permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$. Supondo a simetria do anel porfirínico C_{4h}, os dois estados envolvidos são da série E_u. A banda mais intensa em 400 nm é denominada "Soret" e a de menor frequência, 550 nm, apresenta duas componentes: $0-0$ (α) e $0-1$ (β). Na região dessas duas transições ocorre o efeito Raman ressonante e o perfil de excitação de alguns modos vibracionais dessa molécula foram estudados por um grande número de autores [8, 18, 19, 21, 22]. Na banda Soret somente os modos totalmente simétricos apresentam intensificação (através do

termo A de Albrecht). Na banda α e β são os modos não totalmente simétricos a_{2g}, b_{1g} e b_{2g}, que apresentam intensificação. Nos seus perfis de excitação aparecem dois máximos próximos da frequência de transição α e β. Como a simetria das bandas Soret e α é E_u, para a integral $\langle \text{soret}|\partial H/\partial Q|\alpha\rangle$ ser diferente de zero, a simetria de $\partial H/\partial Q$ e portanto de Q deve estar contida no produto $E_u \cdot E_u = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$. Como os modos normais de simetria A_{1g} não promovem acoplamento vibrônico, os resultados experimentais estão em perfeito acordo com as previsões.

Pirazina

O efeito Raman pré-Ressonante deste composto foi muito estudado [23, 24, 25], pois seu espectro eletrônico era bem conhecido. Este é também um caso interessante como exemplo onde o efeito Raman ressonante envolve o acoplamento entre dois estados eletrônicos excitados. O composto apresenta uma banda intensa em $30900\,\text{cm}^{-1}$, atribuída a $^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, com progressão vibracional do modo $925\,\text{cm}^{-1}$. O perfil de excitação experimental mostra que este modo apresenta efeito Raman pré-Ressonante. Pelo espectro vibracional-rotacional da pirazina esta banda foi atribuída ao modo B_{1g}. Por considerações de simetria, a simetria do estado excitado acoplado ao estado B_{3u}, pelo modo $925\,\text{cm}^{-1}$ (b_{1g}) deve ser $^1B_{2u}$. Uma das transições atribuídas a $^1B_{2u} \leftarrow^1 A_{1g}$ ocorre em $37800\,\text{cm}^{-1}$. O perfil de excitação teórico, utilizando esse valor de energia, é compatível com o experimental.

Permanganato

O íon permanganato foi um dos primeiros a ser estudado por efeito Raman ressonante. Kefer e col [26]utilizaram as frequências excitantes na região de 457,9 a 514,5 nm (laser de Ar^+) e observaram um grande número de bandas harmônicas, cujo alargamento aumentava com o número quântico vibracional. Relacionaram qualitativamente as intensidades com o espectro de absorção.

Mingardi e col [27]utilizando a expressão para o tensor de espalhamento de seu tratamento teórico, ajustaram os valores dos parâmetros Γ e γ (termo de amortecimento e de deslocamento das curvas potenciais do estado fundamental e excitado) até obter a melhor concordância entre o espectro teórico e experimental. Com esse conjunto de parâmetros levantaram o perfil de excitação teórico, com o perfil teórico não foi perfeita.

Clark e col [28, 29] estudaram o íon permanganato em diferentes matrizes cristalinas. Refizeram o perfil de excitação para as frequências ν_1, $2\nu_1$ e $3\nu_1$, na região de excitação dos lasers de Ar^+ e Kr^+ e na região da banda quente 1-0 utilizaram laser de corante de rodamina-6G. O perfil teórico foi obtido do mecanismo de espalhamento de Franck-Condon. Os resultados experimentais para $2\nu_1$ e $3\nu_1$ não coincidiram perfeitamente com o perfil teórico. Devido ao grande número de harmônicas observadas foi possível determinar com precisão a constante de anarmonicidade do modo ν_1. Estes autores estudaram a influência de diferentes cátions no efeito Raman ressonante do Mn_4^-.

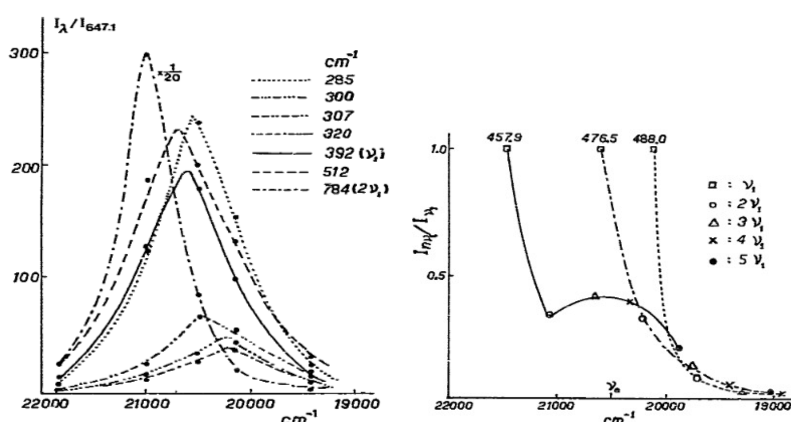


Figura 6.1.3: (a) e (b)

Tetratiofosfato de cobre

Temperini e col [30, 31] estudaram o efeito Raman ressonante do sólido Cu_3PS_4 em temperatura ambiente e em baixas temperaturas (até 80 K). Na figura 6.1.3(a) apresentamos o perfil de excitação experimental para alguns modos vibracionais. Esta figura mostra que os máximos do perfil de excitação se deslocam para frequências maiores, com o aumento da frequência vibracional. Na figura 6.1.3 (b) temos a relação de intensidade das bandas harmônicas com a fundamental, para diferentes radiações excitantes. Este resultado evidencia que o conceito geral de decréscimo da intensidade das bandas harmônicas com o aumento do número quântico vibracional só é válido para frequências excitantes menores que a frequência de absorção eletrônica. No caso, para a frequência de excitação 457,9 nm (maior que ν_e) observa-se que a intensidade da segunda harmônica é maior que da primeira harmônica. Os perfis de excitação teóricos obtidos utilizando a equação de Peticolas e col. e a de Mingardi e col. reproduziram igualmente os perfis de excitação experimental, mostrando que para esse composto os dois tratamentos são equivalentes.

Tetratiomolibdato

O íon MoS_4^{2-} em solução alcalina apresenta uma banda de absorção, sem estrutura vibracional resolvida, na região de 470 nm. Ranade e col. [32] obtiveram a secção de choque e o rendimento quântico para o espalhamento total, utilizando NO_3^- como padrão interno.

Temperini e col [33] com o objetivo de estudar a influência da frequência espalhada no efeito Raman ressonante, obtiveram a relação de intensidades anti-Stokes/Stokes do modo vibracional ν_1. Na figura 6.1.4 temos o espectro de absorção do MoS_4^{2-} com a posição relativa das radiações excitantes e das bandas ν_1 Stokes e anti-Stokes, e o gráfico da variação da relação de intensidades I_{AS}/I_S em função da frequência excitante. Esta relação pode ser maior do que 1 quando as frequências espalhadas anti-Stokes coincidem com a frequência de absorção, ou menor que 1 quando a frequência Stokes está em ressonância com a radiação excitante ou, ainda, igual a 1 quando ambas

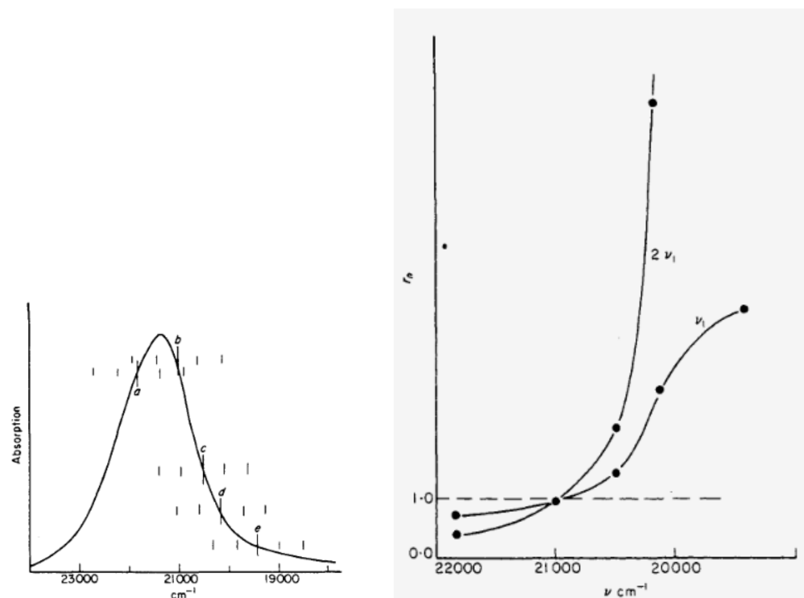


Figura 6.1.4:

(Stokes e anti-Stokes) estão equidistantes da frequência de absorção eletrônica. Os perfis de excitação experimental, Stokes e anti-Stokes, concordam razoavelmente bem com os perfis teóricos obtidos com o tratamento de Peticolas. Clark e col. [34] estudaram o íon MoS_4^{2-} em diferentes matrizes cristalinas e a partir dos parâmetros que melhor reproduziram o perfil de excitação experimental determinaram a variação da geometria do íon quando ocorre a excitação eletrônica.

Influência de dois estados no perfil de excitação. Quando dois ou mais estados eletrônicos influenciam a intensidade Raman de um mesmo modo vibracional, a interferência entre estas duas contribuições individuais pode conduzir a uma intensificação maior que a esperada para um efeito Raman ressonante proveniente da contribuição de uma única transição eletrônica ou a uma desintensificação das bandas Raman quando se varia a frequência excitante.

Este último caso é chamado efeito Raman antirressonante. Teoricamente este problema foi tratado por Friedman e col. [35], por Zgierski [36] e por Stelin e col. [37].

Stein e col [37] obtiveram o perfil de excitação experimental para o modo vibracional de estiramento totalmente simétrico metal-ligante dos complexos PdX_4^{2-} (X= Cl, Br, I) e $Co(en)X_3^{3+}$ (en=etilenodiamina). Constataram que na região de frequência da transição $d-d$ os perfis apresentavam um mínimo. A partir da contribuição do termo A (banda de transferência de carga) e do termo B (transição $d-d$) no tensor de espalhamento Raman obtiveram uma equação cujo perfil de excitação teórico representava bem o perfil experimental.

Santos e col [38] mostraram que o íon rutenato (RuO_4^{2-}) apresentava o

efeito Raman antirressonante. O espectro de absorção deste íon mostra duas bandas, uma forte, 376 nm, atribuída a uma transição de transferência de carga e outra fraca, 460 nm, atribuída à transição interna. Os perfis de excitação experimentais para ν_1 e $2\nu_1$, apresentam um mínimo na região de 460 nm. Os perfis teóricos, utilizando as equações de Stein reproduzem o perfil experimental. Este estudo mostrou não ser necessário, conforme hipótese feita por Stein, que uma das transições envolvidas na intensidade Raman seja proibida, para ocorrer o efeito.

6.2 Efeito SERS

Seria de se esperar que a obtenção de espectros Raman de moléculas adsorvidas em superfície fosse bastante difícil, devido à pequena secção de choque Raman para molécula livre (ca.10^{-30} cm^2molécula^{-1}estereoradiano^{-1}) e ao número reduzido de moléculas adsorvidas na superfície (uma monocamada corresponde 10^{14} moléculas cm^{-2}). Para contornar essas dificuldades inerentes à técnica poder-se-ia recorrer: ao espalhamento Raman ressonante, ao aumento de área de adsorção, a melhoramentos na parte experimental, tanto na parte de amostragem (utilizando celas de múltiplas reflexões) como na de detecção do sinal (detectores mais sensíveis).

Em 1974, Fleischmann e col.[39] obtiveram o espectro Raman da piridina adsorvida em eletrodo de prata com alta relação sinal/ruído. Atribuíram este fato ao tratamento eletroquímico aplicado ao eletrodo, vários ciclos de oxidação-redução em solução aquosa de KCl 0,1M (ciclos de ativação de eletrodo), que tornavam maior a superfície de adsorção (efeito de rugosidade). Em 1977, Jeanmaire e col. [40] e Albrecht e col. [41] mostraram independentemente, que esta alta relação sinal/ruído não poderia ser justificada somente pelo aumento de superfície por formação de rugosidade, pois o aumento da seção de choque da molécula adsorvida, em relação à da molécula livre, é de ordem de 10^6. Este efeito de intensificação é conhecido como SERS (Surface Enhanced Raman Scattering).

Nestes últimos anos mais de uma centena de trabalhos tem sido publicados anualmente [42, 43, 44, 45] sobre este efeito. Em parte devido ao impacto de um efeito não esperado mas, principalmente pela necessidade de desenvolver uma espectroscopia vibracional de superfície sólida, muito mais específica para determinação de espécies químicas adsorvidas do que as técnicas usualmente empregadas, como: espectroscopia por perda de energia de energia de elétrons (EELS), espectroscopia por tunelamento inelástico de elétrons (IETS) e espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA) e espectroscopia por reflexão UV-visível.

As principais características do efeito SERS, que o tornam uma das melhores técnicas para estudo de superfície são:

- boa resolução e largo intervalo espectral;
- nenhuma limitação quanto à fase em contato com a superfície;
- a intensificação só ocorre na interface, não havendo interferência do espectro Raman de moléculas na vizinhança;

- pode ser empregado em quase todas as condições reais em que se encontra a superfície.

Grande número de moléculas adsorvidas já foram estudadas por SERS. A seguir, listamos alguns exemplos de moléculas que apresentam esse efeito e também de algumas que não o apresentam.

Exemplos de espécies químicas que apresentam efeito SERS.

A) Moléculas neutras:

- piridina, cianopiridinas, metilpiridinas, aminopiridinas
- pirazina, pirimidina, piridazina
- anilina, piperidina
- ácido benzoico, p-nitrobenzeno, p-aminobenzeno
- quinolina, isoquinolina
- glutamina, glicina
- trifenilfosfinas, trifenilarsina
- monóxido de carbono, oxigênio

B) Íons:

- CN^-, SCN^-, $CO_3^{2-}SO_4^{2-}$, MoS_4^{2-}, NO_3^-
- Cl^-, Br^-, I^-, N_3^-, NCO^-, SO_3^{2-}
- formiato, acetato, citrato
- tetra-alquil-amonio

Moléculas que não apresentam efeito SERS:

- metano, etano, éter.

Grande parte dos primeiros trabalhos sobre efeito SERS tinham como objetivo simplesmente verificar quais moléculas apresentavam esse efeito. Atualmente, encontram-se em trabalhos relacionados com análise de coordenadas normais [46] estudos sistemáticos em diferentes valores de pH das soluções eletrolíticas, influência do eletrólito e caracterização das espécies adsorvidas [47, 48]. Trabalhos sobre pirazina, etileno, acetileno e tioureia em eletrodo de prata [49, 50], mostraram que as regras de seleção do efeito Raman normal nem sempre são válidas no efeito SERS.

O substrato metálico mais estudado por SERS é a a prata, seguido do cobre e do ouro. Alguns autores afirmam observar SERS em lítio, cádmio, níquel, platina e paládio [51, 52, 53, 54]. Existe controvérsia quanto à observação de SERS na superfície de mercúrio [55].

Vários sistemas experimentais podem ser usados para estudo do efeito SERS, como: reflexão total atenuada (attenuated total reflexion - ATR), superfícies na forma de redes de difração, soluções coloidais, partículas metálicas isoladas em matrizes, filmes metálicos em ultra-alto-vácuo e superfície de eletrodo em cela eletroquímica.

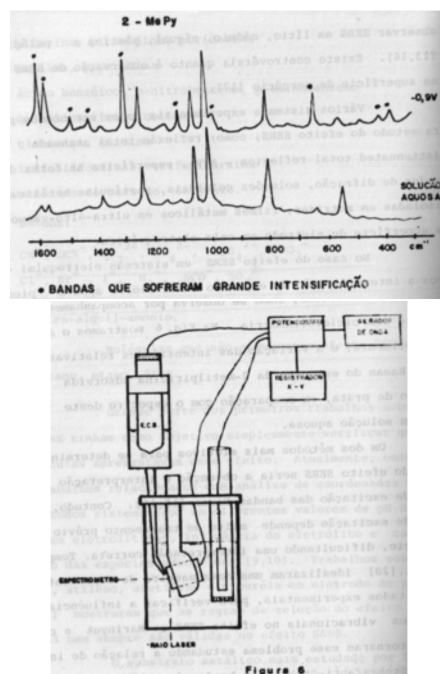


Figura 6.2.1:

No caso do efeito SERS em sistemas eletroquímicos, a intensificação do espectro Raman ocorre após o pico de redução do sistema, como se observa por acompanhamento paralelo com ciclovoltametria. Na figura 6.2.1 mostramos o arranjo experimental e a variação das intensidades relativas das bandas Raman do espectro da 2-metilpiridina adsorvida em eletrodo de prata, em comparação com o espectro deste composto em solução aquosa.

Um dos métodos mais efetivos para se determinar a origem do efeito SERS seria a obtenção e interpretação do perfil de excitação das bandas Raman [56, 57]. Contudo, o perfil de excitação depende muito do tratamento prévio da superfície, dificultando uma interpretação correta. Temperini e col [58] idealizaram uma nova maneira de representar os resultados experimentais, para verificar a influência dos modos vibracionais no efeito SERS e Mariyuk e col [59] contornaram esse problema estudando a relação de intensidades Stokes/anti-Stokes das bandas da molécula adsorvida. Informações úteis sobre o efeito SERS em sistemas eletroquímicos são obtidas da variação da intensidade Raman com o potencial aplicado ao eletrodo [58, 60]. Em sistemas em ultra-alto vácuo a dependência da intensidade Raman com o tipo de substrato [61] e com a variação da temperatura do filme metálico [62] deram informações valiosas para a elucidação da origem do efeito.

Investigações utilizando outras técnicas contribuíram enormemente para o esclarecimento do efeito SERS. Avouris e Demuth [63] observaram por espectroscopia de perda de energia do elétron, no sistema de piridina adsorvida em filme de prata depositada a 20K, uma banda a mais, além das transições intramoleculares da piridina, entre 2 e 4 eV e atribuíram esta banda a uma excitação de transferência de carga metal-molécula. Pettinger e col. [64] es-

tudando o espectro de eletroreflexão de um eletrodo de prata ativado, em solução de KCl e piridina, observaram duas bandas de absorção em 1,6 e 1,9 eV, com coeficiente de extinção da ordem de 10^5. Estes trabalhos experimentais deram subsídio para o surgimento de vários modelos teóricos sobre o efeito SERS.

6.2.1 Tratamentos Teóricos

Os vários mecanismos propostos para explicar o efeito SERS [65, 29, 30] podem ser agrupados em dois casos limites:

- Modelo eletromagnético puro;
- Modelo molecular puro.

Classicamente a intensidade Raman é proporcional ao produto da intensidade do campo da radiação eletromagnética incidente pelo quadrado da amplitude da polarizabilidade da molécula modulada por suas vibrações. O modelo eletromagnético puro considera que o campo elétrico próximo à superfície metálica é intensificado, em relação ao campo na solução. No modelo molecular puro admite-se que a polarizabilidade da molécula adsorvida na superfície é várias ordens de grandeza maior que a da molécula livre.

Modelo Eletromagnético Puro

A. Ressonância eletromagnética em superfície. O campo eletromagnético próximo da superfície lisa é aumentado devido à excitação de ondas eletromagnéticas da superfície (plasmon de superfície). Devido à conservação do momento não é possível a direta excitação destes plasmons pelo campo incidente. Para que esta interação ocorra são necessários arranjos experimentais como a utilização de prismas com índice de refração cuidadosamente escolhido (ATR - Attenuated Total Reflexion) ou construção de redes na superfície de adsorção, com a finalidade de mudar o momento do fóton por difração. Os resultados experimentais de intensificação Raman obtidos através destas técnicas podem ser comparados com os resultados teóricos do modelo eletromagnético. A previsão teórica da existência de um ângulo de incidência da radiação para o qual a intensificação Raman é máxima e a refletividade é mínima, concorda com os resultados experimentais por ATR [30] e por redes de superfície [31] .

Entretanto, o fator de intensificação teórico, da ordem de 100-200, é maior do que o observado. A justificativa desta discrepância seria a existência de imperfeições na superfície que alargam a condição de ressonância dos plasmons.

B. Ressonância eletromagnética em partículas Uma maneira de se obter ressonância eletromagnética é com moléculas adsorvidas em pequenas partículas sólidas. Estas partículas podem estar numa fase líquida (coloides) [32], aprisionadas em matrizes [33] ou depositadas num suporte [34].

Se o diâmetro de partículas esféricas for menor que o comprimento de onda da luz incidente ($a \ll \lambda_0$) o campo local E_1 na superfície será o campo da radiação incidente E_i mais o campo gerado por um dipolo localizado no

centro da esfera. A radiação Raman também será intensificada na esfera, pois induzirá um dipolo na mesma, que oscilará com frequência angular $(\omega_0 - \omega_\nu)$ onde ω_0 e ω_ν são respectivamente a frequência angular da radiação excitante e vibracional. Cálculos detalhados [7] usando essa imagem qualitativa chegam às seguintes conclusões para a intensificação Raman:

1. O fator de intensificação depende da variação da constante dielétrica da esfera com a frequência excitante.

2. Ocorre um máximo de intensificação para uma frequência de excitação que satisfaça a condição de ressonância.

3. O fator de intensificação é inversamente proporcional à parte imaginária da constante dielétrica da esfera.

4. A intensificação varia suavemente com a distância da esfera à molécula adsorvida.

Os resultados experimentais dos perfis de excitação em coloides de prata e ouro [32, 33, 35] concordam qualitativamente com as previsões teóricas, mas não quantitativamente. Uma justificativa seria a dificuldade experimental de se controlar o tamanho e forma das partículas coloidais. Há cálculos teóricos onde a geometria da partícula é variada [37].

Moskovits e col [33, 38] foram os primeiros a formular a ideia de que a rugosidade das superfícies contribuía para a intensificação Raman através do mecanismo de ressonância eletromagnética. Comparam a intensificação Raman da molécula adsorvida numa partícula com o efeito Raman ressonante de um ligante devido às transições $d - d$ do metal. Justificam os perfis de excitação diferentes de dois modos vibracionais, de uma molécula adsorvida, como resultado de um fluxo diferente de carga entre a molécula e a partícula metálica, durante essas vibrações.

Várias previsões com o mecanismo de ressonância eletromagnética foram comprovadas experimentalmente.

Blatchford e col [39] obtiveram quase o mesmo perfil de excitação para diferentes moléculas adsorvidas numa mesma superfície. Furtak e col [40, 41] verificaram a dependência da intensificação Raman com a função dielétrica do substrato. O longo alcance do efeito SERS foi comprovado por uma série de trabalhos de Murray e col. [42] em superfície metálica com espaçadores entre as camadas. Estes resultados mostram que ressonância eletromagnética atua no efeito SERS.

Contudo, existem resultados experimentais que não podem ser explicados através do modelo de ressonância eletromagnética. Alguns trabalhos [24, 43, 44, 45] mostraram que o fator de intensificação é pelo menos duas ordens de grandeza maior para a primeira monocamada do que para as subsequentes. Piridina adsorvida em superfície lisa (face 100) de prata em ultra-alto-vácuo apresenta intensificação da ordem de 10^2 [46]. Embora muitos tipos de moléculas adsorvidas apresentem efeito SERS ele não foi observdo (em condições normais de obtenção) em água, éteres, alcanos, aminas e ácido esteárico [43, 47]. Em sistemas eletroquímicos foi mostrada a dependência da intensificação Raman com o potencial do eletrodo [20], dependência esta, que não pode ser explicada pelo mecanismo eletromagnético.

Vários trabalhos experimentais, por exemplo [20], mostram que para uma mesma molécula a intensificação Raman varia com o modo vibracional e não somente com a frequência de vibração.

Trabalhos meticulosos de Otto e col [48, 49] e Seki e col [50] mostraram que a dependência da intensificação Raman com a temperatura (filme em ultra-alto-vácuo) e com o potencial (cela eletroquímica) é a mesma que "centros ativos" da superfície apresentam em relação a essas variáveis, o que parece indicar uma relação entre o efeito SERS e esses "centros ativos". A maioria das moléculas que apresentam efeito SERS são capazes de formar complexos de transferência de carga com metais nobres ou de transição.

Essas evidências experimentais permitiram o desenvolvimento de vários modelos moleculares, que diferem entre si pela forma com que ocorre a intensificação de variação da polarizabilidade molecular com o modo vibracional. Vamos nos restringir à discussão de alguns desses modelos.

Modelo Molecular

A. Ressonância molecular induzida pelo metal. A intensificação da polarizabilidade molecular ocorre devido ao deslocamento dos níveis mais energéticos da molécula, quando adsorvida, para uma posição que permita ressonância entre a radiação excitante e esses níveis. O primeiro mecanismo deste tipo foi o da imagem-dipolo [51, 52] com sua imagem no metal, resultando num deslocamento e alargamento de seus níveis. A principal crítica a esse modelo é que, para produzir o deslocamento dos níveis necessários para a condição de ressonância, a ordem de grandeza da distância entre a molécula e a superfície deve ser de 1 Å. Para essas distâncias muitas das simplificações impostas no desenvolvimento dessa teoria não são válidas. Ueba e col [53, 54] com tratamento mecânico-quântico mais sofisticado tentaram contornar essas falhas, chegando à conclusão que o deslocamento dos níveis de energia da molécula adsorvida depende dos níveis da molécula livre, das bandas energéticas do metal e do grau de transferência d carga entre metal-molécula.

B. Modulação da reflectância pela vibração molecular Este modelo foi idealizado por Otto [48] e desenvolvido matematicamente por Metiu e col. [55]. Baseia-se na teoria microscópica da refletividade da superfície metálica, onde o processo de reflexão do fóton ocorre em duas etapas: numa ocorre a absorção do fóton pelo metal, com formação de um par elétron-lacuna, seguindo-se a recombinação desse par com emissão do fóton. A molécula adsorvida entraria nesse processo através da interação com o elétron ou lacuna que a excitaria vibracionalmente.

A intensificação Raman teórica seria da ordem de 10^4. Dentro deste esquema Otto e col [56] admitem que nos "centros ativos" da superfície ocorre a interação foton-elétron do metal.

C. Modelos de transferência de carga. Existem dois mecanismos para a transferência de carga. Um supõe a existência de uma transição de transferência de carga onde o elétron excitado de um nível preenchido de um dos participantes vai para o nível vazio do outro participante. Esta transferência seria modulada pela vibração molecular [33, 57, 58]. A intensificação é

máxima quando a energia incidente coincide com a energia desta banda de transferência de carga [59, 61].

O outro modelo utiliza a teoria vibrônica de Albrecht para o efeito Raman ressonante e admite que a transferência de carga ocorra entre o estado fundamental da molécula e os níveis de metal [62].

O perfil de excitação teórico através do mecanismo de transferência de carga varia ligeiramente com o tipo de modelo adotado. Segundo Burstein e col [59] a intensificação Raman aumenta à medida que a energia do fóton se aproxima da energia de Fermi do metal. Para valores de energia incidente acima da energia de Fermi ainda haveria ressonância. Portanto, o perfil varia suavemente com a energia de excitação. No modelo vibrônico de Lippitsch [62], onde a ressonância é obtida através do termo C da teoria de Albrecht, o perfil de excitação varia pronunciadamente com a frequência da radiação excitante.

O que podemos concluir é que ambos os mecanismos, eletromagnético e molecular, operam concomitantemente no efeito SERS. Em determinados sistemas pode haver predominância de um deles, ou ainda, quando se estuda a dependência do efeito SERS para um determinado parâmetro experimental, pode ocorrer que um dos mecanismos predomine sobre o outro em relação a este parâmetro. Por exemplo, na curva de intensidade Raman em função do potencial pode haver predominância do mecanismo molecular, ao passo que na curva de intensidade em função da frequência excitante os dois mecanismos podem atuar igualmente.

6.2.2 Aplicações em Sistema de Interesse Tecnológico

Em estudos de superfície são necessários métodos *in situ* para a investigação da interface gás-sólido (por exemplo, catálise industrial heterogênea) ou interface líquido-sólido (por exemplo, processos que ocorrem em eletrodos de baterias e processos de inibidores de corrosão).

A espectroscopia de elétrons, ou outras partículas, somente pode ser aplicada em interface vácuo-sólido. O estudo de interface sólido-líquido e sólido-gás pode ser feito por espectroscopia óptica, em particular a espectroscopia vibracional. No caso do infravermelho há uma limitação pela região de transparência do sistema, como ocorre em interface sólido-água. Os resultados obtidos com o efeito SERS tornam a espectroscopia Raman uma técnica poderosa para esses estudos de interesse tecnológico. Entretanto, para que não haja restrições na sua aplicabilidade é necessário o completo conhecimento da origem deste efeito, para que as condições possam ser otimizadas.

D.W. Murphy e col. [63] estudaram a formação de SO_3^{2-} em superfície de prata exposta a SO_2, empregando o efeito SERS. Detectaram a formação de pequena quantidade de SO_4^{2-} em atmosfera de O_2, quando a temperatura era aumentada. Benner e col. [64] identificaram todas as reações que ocorrem no eletrodo de prata em solução de cianeto de potássio, através da comparação entre a curva corrente-voltagem da ciclovoltametria com as intensidades Raman da banda de estiramento CN.

A aplicação da espectroscopia Raman, através do efeito de intensificação de sua intensidade pela superfície, é ainda um campo não explorado, mas que se mostra repleto de informações valiosas para o conhecimento preciso destas

superfícies. Para este objetivo ser alcançado, é necessário maior entrosamento entre os grupos de espectroscopia e de estado sólido.

6.3 Efeitos não lineares

Já foi visto que o espalhamento de luz pode ser explicado classicamente em termos de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação incidente. Quando o sistema é iluminado por pulsos gigantes de laser de alta intensidade o dipolo induzido não pode ser mais expresso pela relação linear $P = \alpha E$, mas deve ser expresso pela série de potências: $P = \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \ldots$, onde α é a polarizabilidade, β e γ são respectivamente a primeira e segunda hiperpolarizibilidade, e E é o campo elétrico.

Estas polarizabilidades podem ser consideradas como uma medida da facilidade com que os elétrons podem ser deslocados para produzir o dipolo induzido. No caso do efeito Raman comum é suficiente considerar só o primeiro termo, onde α é o tensor
$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$, como já foi visto.

Para valores altos do campo da radiação incidente os outros termos passam a ser importantes. A contribuição da primeira hiperpolarizibilidade seria:

$$P^{(2)} = \frac{1}{2}\beta E^2$$

que na forma matricial pode ser escrita, no caso do tensor simétrico:

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} & \beta_{xxy} & \beta_{xyz} & \beta_{xzx} \\ \beta_{yxy} & \beta_{yyy} & \beta_{yzz} & \beta_{yxy} & \beta_{yyz} & \beta_{yzx} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zyy} & \beta_{zzz} & \beta_{zxy} & \beta_{zyz} & \beta_{zzx} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_xE_y \\ 2E_yE_z \\ 2E_zE_x \end{bmatrix}$$

Para um laser contínuo, com 50 mW de potência, o campo elétrico é da ordem de $3 \times 10^4\,\mathrm{Vcm^{-1}}$ e a contribuição de β e γ é desprezível, comparada à de α. Para um laser pulsado, com campo de $3 \times 10^6\,\mathrm{Vcm^{-1}}$ a contribuição de β é $0,5\%$ da de α e para um campo de $3 \times 10^8\,\mathrm{Vcm^{-1}}$ a contribuição de β já passa de 50% e a de γ 17%, em relação à de α. Como consequência, o aumento de potência do laser não causará somente um aumento da intensidade Raman, mas dará origem a outros efeitos que discutiremos qualitativamente. Estes assuntos encontram-se detalhadamente descritos em vários livros e artigos de revisão [65, 28, 29, 30].

6.3.1 Efeito Raman Estimulado

Este efeito ocorre quando um pulso gigante de laser é focalizado numa amostra. Foi observado pela primeira vez em 1962, por Woodbury e Ng [68]. Nos limitaremos ao caso particular esquematizado na figura 6.3.1

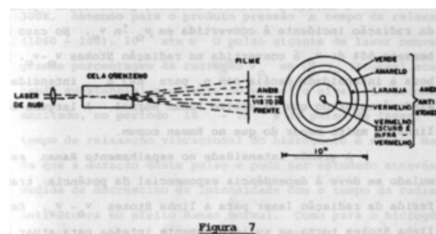


Figura 6.3.1:

A observação da luz espalhada é ao longo da direção do feixe incidente de laser e a pequenos ângulos desta direção. A radiação espalhada é dispersada e registrada fotograficamente, formando figura de anéis concêntricos com frequência $\nu_0 \pm n\nu_\nu$, onde ν_0 é a frequência da radiação laser e ν_ν é a frequência de uma banda ativa no Raman resultante de uma transição vibracional da molécula espalhadora, e n tem valores inteiros. As frequências anti-Stokes $\nu_0 + n\nu_\nu$ (valores maiores que ν_0) correspondem aos anéis mais externos (raio aumentado com o valor de n) e as frequências Stokes, $\nu_0 - n\nu_\nu$, formariam anéis com raio menor do que o de ν_0. Como ν_0 forma uma imagem central, as radiações Stokes coincidiram nesta imagem.

As frequências com $n > 1$ não são harmônicas pois correspondem exatamente a múltiplos inteiros de ν_ν, enquanto que as frequências harmônicas deveriam apresentar deslocamentos devido à anarmonicidade.

Neste efeito geralmente só é observado um dos modos vibracionais, que no caso particular do benzeno é o modo em $992\,\text{cm}^{-1}$, o mais intenso do espectro Raman normal deste composto.

O efeito é bastante intenso, porcentagem grande da radiação incidente é convertida em $\nu_0 \pm n\nu_\nu$. No caso do benzeno 50% de ν_0 é convertida na radiação Stokes $\nu_0 - \nu_\nu$. Embora a intensidade decaia com n, para $n = 3$ a intensidade ainda é maior do que no efeito Raman normal. A largura das linhas é muito menor do que no Raman comum.

A grande intensidade no espalhamento Raman estimulado se deve à dependência exponencial da potência transferida da radiação laser para a linha Stokes $\nu_0 - \nu_\nu$. Esta linha Stokes torna-se suficientemente intensa para atuar como radiação excitante (de frequência $\nu_0 - \nu_\nu$), originando por sua vez uma linha Stokes em $(\nu_0 - \nu_\nu) - \nu_\nu = \nu_0 - 2\nu_\nu$, que também é suficientemente intensa para atuar como nova fonte de excitação, produzindo uma linha Stokes $(\nu_0 - 2\nu_\nu) - \nu_\nu = \nu_0 - 3\nu_\nu$, e assim por diante.

A radiação anti-Stokes não é, como no Raman normal, resultado de uma transição proveniente de um estado vibracional excitado, mas provém da aniquilação de dois fótons do laser excitante e produção, ao mesmo tempo, de radiação Stokes, de acordo com o balanço energético: $2\nu_0 = (\nu_0 + \nu_\nu) + (\nu_0 - \nu_\nu)$.

A conservação da quantidade de movimento acarreta que o fóton anti-Stokes esteja localizado num determinado ângulo com a direção do laser.

Uma das aplicações do efeito Raman estimulado é no estudo do tempo de vida de estados excitados. De Martine e col [69] , por exemplo, estudaram o tempo de relaxação do primeiro estado vibracional excitado da molécula de H_2 (correspondendo à linha Stokes 4156 cm^{-1}) a 25 atmosferas e 300K,

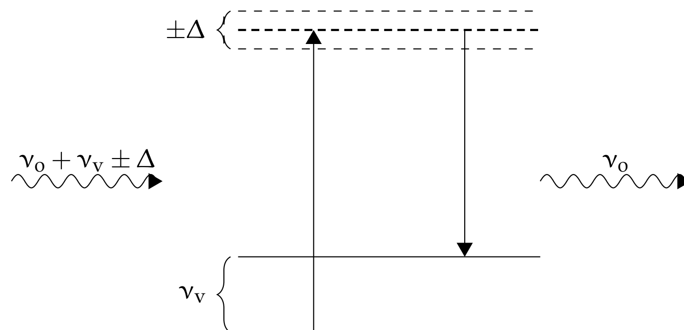


Figura 6.3.2:

obtendo o produto pressão × tempo de relaxação $(1060 \pm 100).10^{-6}$ atm.s. O pulso gigante de laser converte grande porcentagem da radiação ν_0 em $\nu_0 - \nu_\nu$ (Stokes), acarretando substancial população do primeiro nível vibracional excitado, no período $10^{-7} \ldots 10^{-8}$ s do pulso do laser. O tempo de relaxação vibracional do hidrogênio é muito maior do que a duração deste pulso e pode ser estudado através da medida do decréscimo da intensidade com o tempo da radiação anti-Stokes no efeito Raman normal. Como o hidrogênio $\nu_\nu = 4156$ cm^{-1}, a linha anti-Stokes não poderia ser observada se não fosse o aumento enorme da população deste nível excitado.

Na literatura há vários trabalhos de revisão [70] e de aplicações [71] deste efeito.

6.3.2 Efeito Raman Inverso

Se um sistema é iluminado simultaneamente por um pulso gigante de laser (ν_0) e um contínuo, dentro do intervalo em que se observaria o espectro vibracional Raman excitado por ν_0, será observada uma absorção em número de onda $\nu_0 + \nu_\nu$ (ν_ν correspondendo a uma banda ativa no Raman), neste contínuo. Isto significa que o sistema sofre uma transição entre dois estados vibracionais de energia E_1 e E_2; $E_2 - E_1 = hc\nu_\nu$, com o balanço de energia $(\nu_0 + \nu_\nu) - \nu_\nu = \nu_0$, que será emitida.

Poderíamos pensar neste efeito como a excitação do estado fundamental para um nível virtual $\nu_0 + \nu_\nu \pm 1$ que ficaria altamente populado e decairia para o primeiro nível vibracional excitado por efeito de radiação estimulada pela radiação laser ν_0 (figura 6.3.2). Somente o nível virtual corresponde ao nível $\nu_0 + \nu_\nu$ irá relaxar ao primeiro nível vibracional excitado por efeito estimulado pela radiação laser ν_0. isto se reflete como uma absorção da radiação $\nu_0 + \nu_\nu$.

É difícil otimizar as condições experimentais para a observação do efeito Raman inverso. O contínuo deve coincidir com o pulso de laser quando este passa no sistema e deve ter um intensidade adequada para detecção durante o tempo de duração do pulso gigante ($10^{-7} \ldots 10^{-8}$ s).

Jones e Stoicheff [72] foram os primeiros a observar o efeito Raman inverso, com um arranjo experimental como mostrado na figura 6.3.3. Incidiam numa cela contendo benzeno a radiação de um pulso gigante de laser de rubi, após atravessar uma cela contendo tolueno. Nestas condições

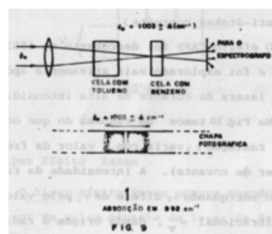


Figura 6.3.3:

a primeira linha anti-Stokes do tolueno $(\nu_0 + 1003\ \text{cm}^{-1})$ apresenta alargamento de 40 cm^{-1}, formando um contínuo na região de aproximadamente $\nu_0 + 980\ \text{cm}^{-1}$ a $\nu_0 + 1020\ \text{cm}^{-1}$. A banda mais intensa no espectro Raman do benzeno é em 992 cm^{-1}, situando-se, portanto, neste intervalo. Como resultado é observada absorção da radiação $(\nu_0 + 992\ \text{cm}^{-1})$, após a passagem pelo benzeno. Este arranjo assegura coincidência espacial e temporal do pulso de laser de rubi e contínuo, na amostra.

Como o efeito é obtido durante a duração de um pulso do laser ele seria um método aplicável ao estudo de espécies de vida curta e fenômenos transitórios. As mesmas regras de seleção para o efeito Raman normal se aplicam ao efeito Raman inverso.

6.3.3 Espalhamento Raman anti-Stokes coerente

Este efeito, conhecido como CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering), ocorre quando uma radiação coerente ν_1 interage num meio molecular com outra radiação coerente ν_2, ambas de alta intensidade, resultando uma radiação $\nu_3 = \nu_1 + (\nu_1 - \nu_2)$, com a condição que haja coincidência espacial e temporal das duas radiações. Se ν_1 é mantida fixa e ν_2 é variada, quando a condição $\nu_1 - \nu_2 = \nu_\nu$ (ν_ν sendo uma frequência vibracional do meio) é atingida ocorre emissão de uma radiação coerente e altamente colimada, $\nu_3 = \nu_1 + \nu_\nu$, cujo valor é coincidente com o valor da radiação anti-Stokes, no espalhamento Raman normal (de onde bem o nome espalhamento Raman anti-Stokes coerente).

O efeito CARS foi descoberto em 1963 por Terhune e col [73] e foi explorado mais ativamente após o desenvolvimento dos lasers de corante de alta intensidade.

Na figura 6.3.4 temos um esquema do que ocorre. A frequência da radiação ν_3 varia com o valor da frequência ν_2 (de um laser de corante). A intensidade da radiação ν_3 é fraca, a não ser quando ν_2 difere de ν_1 pelo valor de uma transição vibracional ν_ν, dando origem à radiação coerente $\nu_1 + \nu_\nu$. A eficiência de conversão para esta radiação é várias ordens de grandeza maior que no Raman normal. O fato desta radiação ser altamente colimada torna sua detecção muito mais eficiente, e possibilita ainda seu uso na obtenção de espectro de substâncias fluorescentes; sendo a radiação de fluorescência emitida em todas as direções ela pode ser praticamente eliminada pelo uso de antepara com furo de alguns mm de diâmetro (deixando passar o feixe de CARS) antes do detector.

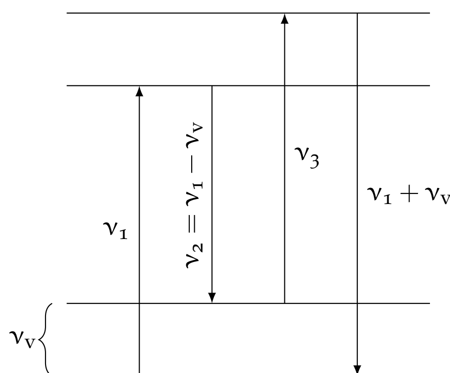


Figura 6.3.4: efeito CARS

Dos efeitos Raman não lineares o CARS é o que apresenta maior aplicabilidade. Tem sido usado na determinação da concentração de gases em chamas [74], em estudos de moléculas biológicas [75] e em trabalhos de interesse analítico.

6.3.4 Hiperefeito Raman

O hiperefeito Raman ocorre quando um sistema é iluminado por um pulso gigante de laser de frequência ν_0, cuja potência é mantida um pouco abaixo da potência necessária para produzir o efeito Raman estimulado. Observa-se espalhamento em $2\nu_0$ (hiper Rayleigh) e $2\nu_0 \pm \nu_v$. O esquema para este efeito é mostrado na figura 6.3.5. O fenômeno pode ser pensado como resultante da incidência de dois fótons do laser, sendo um processo de segunda ordem proveniente do termo quadrático do campo elétrico. O efeito é extremamente fraco, somente cerca de 10^{-12} da radiação ν_0 é convertida em $2\nu_0 \pm \nu_v$. Terhune e col [77] observaram o efeito pela primeira vez em 1965. Na figura 6.3.6 mostramos um esquema do arranjo experimental. Atualmente com o desenvolvimento de detectores multicanal o tempo necessário para obter um espectro hiper Raman de boa qualidade foi bastante reduzido.

As regras de seleção que governam o espalhamento hiper Raman são diferentes das do Raman comum, sendo governadas pela variação da primeira hiperpolarizibilidade, $(\partial\beta/\partial Q)_0 \neq 0$. Frequências não ativas no Raman comum e no infravermelho podem se observadas no efeito hiper Raman.

Assim, esta técnica fornece informações sobre estados vibracionais que não poderiam ser obtidas com a espectroscopia vibracional convencional. Todas frequências ativas no infravermelho são também ativas no espalhamento hiper Raman e aparecem como bandas polarizadas, de modo que sua identificação é rápida.

Alguns exemplos servirão para esclarecer sua utilidade:

1. A vibração do tipo A_u do tetracloroetileno não pode ser observada tanto no espectro Raman como no espectro de absorção infravermelho (pois é inativa). Contudo, ela é permitida no hiperefeito Raman e foi observada em 106 cm^{-1}.

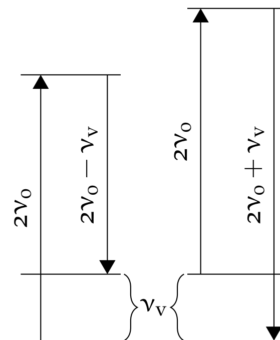


Figura 6.3.5: hiperefeito Raman

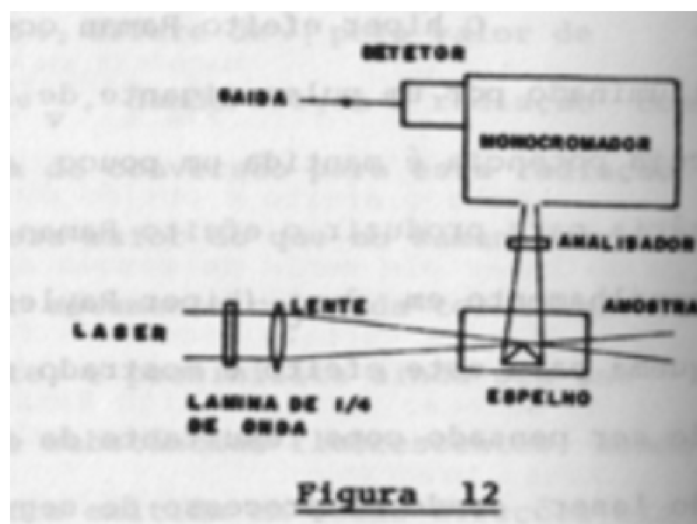


Figura 6.3.6:

2. O espectro Raman rotacional puro não existe para moléculas de simetria esférica, mas é permitido no hiperefeito Raman. Foi observado e analisado para o metano.

3. No cristal de iodeto de Césio os fonons longitudinais e transversais são inativos no efeito Raman linear. Porém, são permitidos no hiperefeito Raman, tendo sido observados em 90 cm^{-1} e 60 cm^{-1}, respectivamente.

Referências Bibliográficas

[1] TANG, J. AC Albrecht in HA Szymanski (Ed.), Raman Spectroscopy, Vol. 2. 1970. 6.1

[2] SHORYGIN, Petr Pavlovich. New Possibilities and Chemical Applications of Raman Spectroscopy. Russian Chemical Reviews, v. 47, n. 10, p. 907-928, 1978. 6.1

[3] CLARK, R. J. H.; STEWART, B. Struct. Bonding (Berlin), v. 36, n. 1, 1979. 6.1

[4] JOHNSON, Bruce B.; PETICOLAS, Warner L. The resonant Raman effect. Annual Review of Physical Chemistry, v. 27, n. 1, p. 465-521, 1976. 6.1, 6.1

[5] BEHRINGER, J. The relation of resonance Raman scattering to resonance fluorescence. Journal of Raman Spectroscopy, v. 2, n. 3, p. 275-299, 1974. 6.1, 6.1

[6] CHAMPION, P. M.; ALBRECHT, A. C. Resonance Raman scattering: the multimode problem and transform methods. Annual Review of Physical Chemistry, v. 33, n. 1, p. 353-376, 1982. 6.1, 6.1

[7] PAGE, John B.; TONKS, D. L. On the separation of resonance Raman scattering into orders in the time correlator theory. The Journal of Chemical Physics, v. 75, n. 12, p. 5694-5708, 1981. 6.1, 6.1, 6.2.1

[8] HONG, Hwei-kwan. Theory of resonant Raman scattering. II. Overtones and hot bands. The Journal of Chemical Physics, v. 67, n. 2, p. 813-823, 1977. 6.1, 6.1, 6.1.3

[9] WOODWARD, L. A. Raman Spectroscopy: Theory and Practice,", HA Szymanski, Ed. NY: Plenum, 1987. 6.1

[10] ALBRECHT, A. C. J. aem. Phys, v. 34, p. 1476, 1961. 6.1.1

[11] TANG, J.; ALBRECHT, A. C. Studies in Raman Intensity Theory. The Journal of Chemical Physics, v. 49, n. 3, p. 1144-1154, 1968. 6.1.1

[12] FRIEDMAN, J. M.; HOCHSTRASSER, R. M. A description of resonant raman scattering ln hemeproteins: Cytochrome-c. Chemical Physics, v. 1, n. 5, p. 457-467, 1973. 6.1.1

[13] MINGARDI, M.; SIEBRAND, W. Theory of resonance Raman scattering. An improved formulation of the vibronic expansion method. The Journal of Chemical Physics, v. 62, n. 3, p. 1074-1085, 1975. 6.1.1

[14] SMALL, Gerald J.; YEUNG, ES_. Non-adiabatic vibronic interactions and the Raman effect. Chemical Physics, v. 9, n. 3, p. 379-383, 1975. 6.1.1

[15] PETICOLAS, Warner L. et al. Quantum theory of the intensities of molecular vibrational spectra. The Journal of Chemical Physics, v. 52, n. 3, p. 1576-1584, 1970. 6.1.2

[16] NAFIE, L. A.; STEIN, P.; PETICOLAS, W. L. Time ordered diagrams for the resonant raman effect from molecular vibrations. Chemical Physics Letters, v. 12, n. 1, p. 131-136, 1971. 6.1.2

[17] GAROZZO, M.; GALLUZZI, F. A comparison between different approaches to the vibronic theory of Raman intensities. The Journal of Chemical Physics, v. 64, n. 4, p. 1720-1723, 1976. 6.1.2

[18] PÉZOLET, Michel; NAFIE, Laurence A.; PETICOLAS, Warner L. Complete polarization measurements for non-symmetric Raman tensors: Symmetry assignments of ferrocytochrome C vibrations. Journal of Raman Spectroscopy, v. 1, n. 5, p. 455-464, 1973. 6.1.3

[19] COLLINS, David W.; FITCHEN, D. B.; LEWIS, Aaron. Resonant Raman scattering from cytochrome c: Frequency dependence of the depolarization ratio. The Journal of Chemical Physics, v. 59, n. 10, p. 5714-5719, 1973. 6.1.3

[20] STREKAS, Thomas C.; SPIRO, Thomas G. Hemoglobin resonance Raman excitation profiles with a tunable dye laser. Journal of Raman Spectroscopy, v. 1, n. 4, p. 387-392, 1973. 6.2.1

[21] NAFIE, L. A.; PEZOLET, M.; PETICOLAS, W. L. On the origin of the intensity of the resonant raman bands of differing polarization in heme proteins. Chemical Physics Letters, v. 20, n. 6, p. 563-568, 1973. 6.1.3

[22] MENDELSOHN, R. et al. Resonance Raman spectra of Cu-etioporphyrins I, I-meso-d 4, and IV. The Journal of Chemical Physics, v. 62, n. 1, p. 37-44, 1975. 6.1.3

[23] KALANTAR, A. H.; FRANZOSA, E. S.; INNES, K. K. Raman intensity as a function of exciting wavelength for a vibration known to mix electronic states. Chemical Physics Letters, v. 17, n. 3, p. 335-341, 1972. 6.1.3

[24] THAKUR, S. N.; INNES, K. K. Reassignment of the "Forbidden" character in the Ã1B3u-X̃1Ag transitions of pyrazine-d0, 15N and d4. Journal of Molecular Spectroscopy, v. 52, n. 1, p. 130-145, 1974. 6.1.3, 6.2.1

[25] ITO, Mitsuo; SUZUKA, Isamu. Further evidence of the vibronic coupling of pyrazine as revealed by preresonance raman effect. Chemical Physics Letters, v. 31, n. 3, p. 467-471, 1975. 6.1.3

[26] KIEFER, W.; BERNSTEIN, H. J. The resonance Raman effect of the permanganate and chromate ions. Molecular Physics, v. 23, n. 5, p. 835-851, 1972. 6.1.3

[27] MINGARDI, M. et al. Excitation profiles for totally symmetric modes in resonance Raman scattering. Chemical Physics Letters, v. 31, n. 2, p. 208-211, 1975. 6.1.3

[28] CLARK, Robin JH; STEWART, Brian. Resonance Raman excitation profiles for the permanganate ion: calculation of Franck-Condon scattering contributions for the totally symmetric fundamental and its overtones and of the equilibrium manganese oxide (MnO) bond length in the first 1T2 excited state. Journal of the American Chemical Society, v. 103, n. 22, p. 6593-6599, 1981. 6.1.3

[29] CLARK, Robin JH; DINES, Trevor J. Resonance Raman spectrum of the permanganate ion in different host lattices. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, v. 78, n. 4, p. 723-728, 1982. 6.1.3

[30] SALA, Oswaldo; TEMPERINI, Marcia LA. Resonance raman effect of solid copper thiophosphate. Chemical Physics Letters, v. 36, n. 5, p. 652-654, 1975. 6.1.3, 6.2.1

[31] TEMPERINI, Marcia LA; SALA, O.; BERNSTEIN, H. J. Resonance raman effect of Cu3PS4 at low temperature. Chemical Physics Letters, v. 59, n. 1, p. 10-13, 1978. 6.1.3, 6.2.1

[32] RANADE, A.; STOCKBURGER, M. Resonance raman spectra and quantum yields of MoS42−. Chemical Physics Letters, v. 22, n. 2, p. 257-261, 1973. 6.1.3, 6.2.1, 6.2.1

[33] TEMPERINI, Marcia LA; SALA, O.; BERNSTEIN, H. J. The dependence of Raman intensity on the scattering frequency. Journal of Raman Spectroscopy, v. 7, n. 5, p. 294-296, 1978. 6.1.3, 6.2.1, 6.2.1, 6.2.1

[34] CLARK, Robin JH; DINES, Trevor J.; WOLF, Malcolm L. Electronic and resonance Raman spectroscopic studies on the tetrathiomolybdate (VI) ion,[MoS 4] 2–. Determination of the excited-state molecular geometry. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, v. 78, n. 4, p. 679-688, 1982. 6.1.3, 6.2.1

[35] FRIEDMAN, Joel; HOCHSTRASSER, Robin M. Interference effects in resonance raman spectroscopy. Chemical Physics Letters, v. 32, n. 3, p. 414-419, 1975. 6.1.3, 6.2.1

[36] ZGIERSKI, M. Z. Interference between resonance and preresonance Raman scattering. Journal of Raman Spectroscopy, v. 6, n. 1, p. 53-56, 1977. 6.1.3

[37] STEIN, Paul et al. Raman antiresonance: De-enhancement of Raman intensity by forbidden electronic transitions. The Journal of Chemical Physics, v. 64, n. 5, p. 2159-2167, 1976. 6.1.3, 6.2.1

[38] SANTOS, P. S.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. The antiresonance Raman effect of the RuO_4^{2-} – ion. Journal of Molecular Structure, v. 53, p. 31-34, 1979. 6.1.3, 6.2.1

[39] FLEISCHMANN, Martin; HENDRA, Patrick J.; MCQUILLAN, A. James. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. Chemical Physics Letters, v. 26, n. 2, p. 163-166, 1974. 6.2, 6.2.1

[40] JEANMAIRE, David L.; VAN DUYNE, Richard P. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 84, n. 1, p. 1-20, 1977. 6.2, 6.2.1

[41] ALBRECHT, M. Grant; CREIGHTON, J. Alan. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. Journal of the american chemical society, v. 99, n. 15, p. 5215-5217, 1977. 6.2, 6.2.1

[42] Van, R. P. (1978). Duyne. in (CB Moore. Ed.), Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Vol. 4. 6.2, 6.2.1

[43] Furtak, T. E., & Reyes, J. (1980). A critical analysis of theoretical models for the giant Raman effect from adsorbed molecules. Surface Science, 93(2-3), 351-382. 6.2, 6.2.1

[44] Otto, A. (1980). Surface enhanced Raman scattering (SERS), what do we know?. Applications of Surface Science, 6(3-4), 309-355. 6.2, 6.2.1

[45] Metiu H, Surface Enhanced Raman Scattering ed R.K. chang e T.E. furtak p. 1, Plenum Press New York (1982). 6.2, 6.2.1

[46] Temperini, M. L. A., Sala, O., & Tellez, S. (1984). Behaviour of vibrational modes on SERS effect. Ciencia e Cultura. Suplemento, 36(7), 515. 6.2, 6.2.1

[47] RUBIM, J. C.; GUTZ, I. G. R.; SALA, O. Surface-enhanced Raman spectra of benzotriazole adsorbed on a silver electrode. Journal of Molecular Structure, v. 101, n. 1-2, p. 1-6, 1983. 6.2, 6.2.1

[48] Rubim, J., Gutz, I. G. R., Sala, O., & Orville-Thomas, W. J. (1983). Surface enhanced Raman spectra of benzotriazole adsorbed on a copper electrode. Journal of molecular structure, 100, 571-583. 6.2, 6.2.1, 6.2.1

[49] DORNHAUS, Ralf et al. Time development of SERS from pyridine, pyrimidine, pyrazine, and cyanide adsorbed on Ag electrodes during an oxidation-reduction cycle. Surface Science, v. 93, n. 1, p. 240-262, 1980 6.2, 6.2.1

[50] Macomber, S. H., Furtak, T. E., & Devine, T. M. (1982). Surface-enhanced Raman scattering magnified by photochemical activation of the silver electrode in aqueous halide electrolytes. Chemical Physics Letters, 90(6), 439-444. 6.2, 6.2.1

[51] MOSKOVITS, Martin; DILELLA, Daniel P. Vibrational spectroscopy of molecules adsorbed on vapor-deposited metals. In: Surface enhanced Raman scattering. Springer US, 1982. p. 243-273. 6.2, 6.2.1

[52] KRASSER, W.; RENOUPREZ, A. J. Enhanced Raman spectra of coadsorbed carbon monoxide and hydrogen on small nickel particles. Journal of Raman Spectroscopy, v. 11, n. 6, p. 425-429, 1981. 6.2, 6.2.1

[53] LOO, B. H. Surface enhanced Raman scattering from pyridine adsorbed on cadmium. The Journal of Chemical Physics, v. 75, n. 12, p. 5955-5956, 1981. 6.2, 6.2.1

[54] YAMADA, H.; YAMAMOTO, Y. Surface enhanced raman spectra of pyridine adsorbed on silver, gold, nickel and platinum metals. Chemical Physics Letters, v. 77, n. 3, p. 520-522, 1981. 6.2, 6.2.1

[55] NAAMAN, R. et al. Surface-enhanced Raman scattering from molecules adsorbed on mercury. The Journal of Physical Chemistry, v. 84, n. 21, p. 2692-2694, 1980. 6.2, 6.2.1

[56] BLATCHFORD, C. G.; CAMPBELL, J. R.; CREIGHTON, J. A. Raman excitation profiles of adsorbates at roughened silver surfaces. Surface Science, v. 108, n. 2, p. 411-420, 1981. 6.2, 6.2.1

[57] POCKRAND, I.; BILLMANN, J.; OTTO, A. Surface enhanced Raman scattering (SERS) from pyridine on silver-UHV interfaces: Excitation spectra. The Journal of Chemical Physics, v. 78, n. 11, p. 6384-6390, 1983. 6.2, 6.2.1

[58] TEMPERINI, Marcia LA; BARRETO, W. J.; SALA, O. The dependence of sers on the vibrational mode, exciting radiation and applied potential. Chemical Physics Letters, v. 99, n. 2, p. 148-152, 1983. 6.2, 6.2.1

[59] MARINYUK, V. V.; LAZORENKO-MANEVICH, R. M.; KOLOTYRKIN, Ya M. Nature of the interaction of adsorbate molecules with metal ad-atoms. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 110, n. 1, p. 111-118, 1980. 6.2, 6.2.1

[60] FURTAK, T. E.; MACOMBER, S. H. Voltage-induced shifting of charge-transfer excitations and their role in surface-enhanced Raman scattering. Chemical Physics Letters, v. 95, n. 4-5, p. 328-332, 1983. 6.2

[61] PETTINGER, B.; WENNING, U. Raman spectra of pyridine adsorbed on silver (100) and (111) electrode surfaces. Chemical Physics Letters, v. 56, n. 2, p. 253-257, 1978. 6.2, 6.2.1

[62] POCKRAND, I.; OTTO, A. Coverage dependence of Raman scattering from pyridine adsorbed to silver/vacuum interfaces. Solid State Communications, v. 35, n. 11, p. 861-865, 1980. 6.2, 6.2.1

[63] AVOURIS, Ph; DEMUTH, J. E. Electronic excitations of benzene, pyridine, and pyrazine adsorbed on Ag (111). The Journal of Chemical Physics, v. 75, n. 10, p. 4783-4794, 1981. 6.2, 6.2.2

[64] PETTINGER, B.; WENNING, U.; KOLB, D. M. Raman and reflectance spectroscopy of pyridine adsorbed on single crystalline silver electrodes. BERICHTE DER BUNSEN-GESELLSCHAFT-PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, v. 82, n. 12, p. 1326-1331, 1978. 6.2, 6.2.2

[65] OTTO, A. Light scattering in solids IV. Topics in applied physics, v. 54, Springer, p. 289-418, 1984. 6.2.1, 6.3

[28] Dornhaus R., Advances in Solid State Physics, ed. J. Treusch XXII, 201, Vieweg, Braunschweig (1982) 6.3

[29] Marinyuk, V. V., Lazorenko-Manevich, R. M., & Kolotyrkin, Y. M. (1982). Advances in Physical Chemistry-Current Developments in Electrochemistry and Corrosion4, 148, MIR Moscou. 6.2.1, 6.3

[30] Dornhaus, R., Benner, R. E., Chang, R. K., & Chabay, I. (1980). Surface plasmon contribution to SERS. Surface Science, 101(1-3), 367-373. 6.2.1, 6.3

[31] ARAVIND, P. K.; HOOD, Eric; METIU, Horia. Angular resonances in the emission from a dipole located near a grating. Surface Science, v. 109, n. 1, p. 95-108, 1981.

[32] KERKER, MOLADS et al. Surface enhanced Raman scattering (SERS) of citrate ion adsorbed on colloidal silver. Applied optics, v. 19, n. 19, p. 3253-3255, 1980.

[33] ABE, H. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy of CO adsorbed on colloidal silver particles. The Journal of Chemical Physics, v. 74, n. 2, p. 792-797, 1981.

[34] CHEN, C. Y. et al. Giant Raman scattering and luminescence by molecules adsorbed on Ag and Au metal island films. Surface Science, v. 101, n. 1-3, p. 363-366, 1980.

[35] CREIGHTON, J. Alan; BLATCHFORD, Christopher G.; ALBRECHT, M. Grant. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, v. 75, p. 790-798, 1979.

[36] VON RABEN, K. U.; CHANG, R. K.; LAUBE, B. L. Surface enhanced raman scattering of Au (CN) 2− ions adsorbed on gold colloids. Chemical Physics Letters, v. 79, n. 3, p. 465-469, 1981.

[37] WANG, D.-S.; KERKER, M. Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed at the surface of colloidal spheroids. Physical Review B, v. 24, n. 4, p. 1777, 1981.

[38] MOSKOVITS, M. Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals. The Journal of Chemical Physics, v. 69, n. 9, p. 4159-4161, 1978.

[39] BLATCHFORD, C. G.; CAMPBELL, J. R.; CREIGHTON, J. A. Raman excitation profiles of adsorbates at roughened silver surfaces. Surface Science, v. 108, n. 2, p. 411-420, 1981.

[40] FURTAK, T. E.; KESTER, J. Do metal alloys work as substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy?. Physical Review Letters, v. 45, n. 20, p. 1652, 1980.

[41] LOO, B. H.; FURTAK, T. E. The giant Raman effect from pyridine on a chemically modified gold substrate. Chemical Physics Letters, v. 71, n. 1, p. 68-71, 1980.

[42] MURRAY, Cherry A. et al. Determination of sample morphology of multilayered structures used in surface enhanced Raman scattering experiments. Surface Science, v. 119, n. 2-3, p. 449-478, 1982.

[43] Murray. C.A, [7] p.203

[44] SANDA, P. N. et al. Surface-Enchanced Raman Scattering from Pyridine on Ag (111). Physical Review Letters, v. 45, n. 18, p. 1519, 1980.

[45] SMARDZEWSKI, R. R.; COLTON, R_J_; MURDAY, J. S. Enhanced Raman scattering by pyridine physisorbed on a clean silver surface in ultra-high vacuum. Chemical Physics Letters, v. 68, n. 1, p. 53-57, 1979.

[46] UDAGAWA, M. et al. Raman scattering cross section of adsorbed pyridine molecules on a smooth silver surface. Physical Review B, v. 23, n. 12, p. 6843, 1981.

[47] PETTINGER, Bruno; PHILPOTT, Michael R.; GORDON, Joseph G. Contribution of specifically adsorbed ions, water, and impurities to the surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) of Ag electrodes. The Journal of Chemical Physics, v. 74, n. 2, p. 934-940, 1981.

[48] OTTO, A. et al. Surface roughness induced electronic Raman scattering. Surface Science, v. 92, n. 1, p. L55-L57, 1980.

[49] OTTO, A. et al. Enhanced inelastic light scattering from metal electrodes caused by adatoms. Physical Review Letters, v. 45, n. 1, p. 46, 1980.

[50] SEKI, H.; PHILPOTT, M. R. Surface enhanced Raman scattering by pyridine on silver island films in an ultrahigh vacuum. The Journal of Chemical Physics, v. 73, n. 10, p. 5376-5379, 1980.

[51] KING, Frederick W.; VAN DUYNE, Richard P.; SCHATZ, George C. Theory of Raman scattering by molecules adsorbed on electrode surfaces. The Journal of Chemical Physics, v. 69, n. 10, p. 4472-4481, 1978.

[52] EFRIMA, Shlomo; METIUA), Horia. Resonant Raman scattering by adsorbed molecules. The Journal of Chemical Physics, v. 70, n. 4, p. 1939-1947, 1979.

[53] UEBA, H. Effective resonant light scattering from adsorbed molecules. The Journal of Chemical Physics, v. 73, n. 2, p. 725-732, 1980.

[54] UEBA, H.; ICHIMURA, S. Raman scattering of adsorbed molecules. The Journal of Chemical Physics, v. 74, n. 5, p. 3070-3075, 1981.

[55] MANIV, Tsofar; METIU, Horia. Some comments concerning the microscopic theory of Raman scattering by adsorbed molecules. Surface Science, v. 101, n. 1-3, p. 399-408, 1980.

[56] Otto A., Pochrand I., billaman J. e Pettenkofer C., [7]

[57] KIRTLEY, J. R.; JHA, S. S.; TSANG, J. C. Surface plasmon model of surface enhanced Raman scattering. Solid State Communications, v. 35, n. 7, p. 509-512, 1980.

[58] MCCALL, S. L.; PLATZMAN, P. M. Raman scattering from chemisorbed molecules at surfaces. Physical Review B, v. 22, n. 4, p. 1660, 1980.

[59] BURSTEIN, E. et al. "Giant" Raman scattering by adsorbed molecules on metal surfaces. Solid State Communications, v. 29, n. 8, p. 567-570, 1979.

[60] GERSTEN, Joel I.; BIRKE, Ronald L.; LOMBARDI, John R. Theory of enhance i light scattering from molecules adsorbed at the metal-solution interface. Physical Review Letters, v. 43, n. 2, p. 147, 1979.

[61] Adrian, F. J. (1982). Charge transfer effects in surface-enhanced Raman scatteringa. The Journal of Chemical Physics, 77(11), 5302-5314.

[62] Lippitsch M.L., no prelo.

[63] Murphy, D. V., et al. "Surface-enhanced hyper-Raman scattering from SO32− adsorbed on Ag powder." Chemical Physics Letters 85.1 (1982): 43-47.

[64] Benner, R. E., Dornhaus, R., Chang, R. K., & Laube, B. L. (1980). Correlations in the Raman spectra of cyanide complexes adsorbed on Ag electrodes with voltammograms. Surface Science, 101(1-3), 341-347.

[65] Long Derek Albert; Chem. in Britain 7, 108 (1971)

[66] Long, Derek Albert; LONG, D. A. Raman spectroscopy. New York: McGraw-Hill, 1977.

[67] BORMAN, Stuart A. Nonlinear Raman spectroscopy. Analytical Chemistry, v. 54, n. 9, p. 1021A-1026A, 1982.

[68] Demtröder, Wolfgang. Laser spectroscopy ed V.I. Goldansku et al. cap 9 Springer-Verlag, Berlim (1981) 6.3.1

[69] Woodburdy W.J. e Ng W.K., Proc. Instn Radio Engrs, 50, 2367 (1962) 6.3.1

[70] F. DeMartini and J. Ducuing; Phys. Rev. Lett. 17, 117 (1966) 6.3.1

[71] French M. e Long. D.A. Mol. Spectrosc. 4, 225 (1976) 6.3.1

[72] Jones, W. J., & Stoicheff, B. P. (1964). Inverse Raman spectra: induced absorption at optical frequencies. Physical Review Letters, 13(22), 657. 6.3.2

[73] Maker, P. D., & Terhune, R. W. (1965). Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. Physical Review, 137(3A), A801. 6.3.3

[74] Hall, R. J. (1980). Pressure-broadened linewidths for N2 coherent anti-Stokes Raman spectroscopy thermometry. Applied Spectroscopy, 34(6), 700-702. 6.3.3

[75] KAMISUKI, T. et al. Resonance CARS of pyrene in excited state and of pyrene-N, N-diethylaniline exciplex. The Journal of Chemical Physics, v. 73, n. 7, p. 3500-3501, 1980. 6.3.3

[76] Derek T. G., Anal. Chem. 52 96R (1980)

[77] Terhune, R. W., P. D. Maker, and C. M. Savage. "Measurements of nonlinear light scattering." Physical Review Letters 14.17 (1965): 681.

6.3.4

Capítulo 7

Aplicações da Espectroscopia Raman

Yoshio Kawano

Instituto de Química

Universidade de São Paulo

A aplicação da espectroscopia Raman é atualmente bastante intensa, abrangendo várias áreas de investigações científicas (como química, física, biologia, geociências, mineralogia, ciências médicas) e tecnológicas. Uma prova da crescente aplicação da espectroscopia Raman é o considerável número de trabalhos publicados sobre o assunto, p. ex., 3700 trabalhos no biênio 1979-1981, 3600 no biênio 1977-1979, comparado com 500 trabalhos no quinquênio 1956-1961. Em adição aos trabalhos publicados, vários artigos de revisão em áreas específicas e vários livros de diferentes especialidades, colocando a espectroscopia Raman em perspectiva, unificando a teoria básica, ilustrando as aplicações e o potencial da técnica e orientando o leitor em direção à literatura especializada, tem sido publicados recentemente.

As aplicações variam da puramente qualitativa à altamente quantitativa. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química; em outros casos, associado ao infravermelho, é usado para deduzir a simetria das espécies químicas, atribuir as frequências vibracionais obtidas aos respectivos modos de vibração, obter constantes de força etc. Para isto, faz-se uso da simetria molecular, regras de seleção, contorno de bandas (em gases), características de polarização (em líquidos e gases), ou a orientação das radiações incidente e espalhada em relação a um referencial na amostra (em monocristais). Em casos favoráveis, a atribuição vibracional possibilita informações quantitativas sobre as forças intermoleculares e funções termodinâmicas.

Para se avaliar a amplitude das aplicações listamos a seguir os tópicos a serem abordados durante o IX Congresso Internacional de Espectroscopia Raman, Tóquio, agosto de 1984.

1. Estudo teórico e mecanístico sobre os processos Raman.

2. Instrumentação Raman.

3. Aplicações tecnológicas e industriais.
4. Aplicações biológicas e médicas
5. Excitações elementares em sólidos.
6. Estudo estrutural e análise vibracional.
7. Aplicações aos estudos de materiais amorfos.
8. Aplicações a estudos poliméricos.
9. Dinâmica em líquidos e sólidos.
10. Espectroscopia Raman de alta resolução.
11. Intensidades e formas de banda.
12. Espalhamento Raman de frequência baixa e espelhamento Brillouin.
13. Espectroscopia Raman não linear e multifotônica.
14. Atividade óptica Raman.
15. Espalhamento Raman ressonante.
16. Fenômenos de superfícies e de interface.
17. Espectroscopia de transientes e de processos rápidos.
18. Campos relacionados e novas aplicações.

As aplicações de uma técnica espectroscópica se ampliam na medida em que a parte instrumental, manipulação e preparo das amostras permitam registrar espectros em condições dantes impossíveis. A facilidade de se conseguir informações espectrais de sistemas complexos em diferentes estados e condições físicas atesta a larga aplicação encontrada pela espectroscopia Raman. Dada a diversidade de aplicações, em diferentes áreas das ciências exatas, torna-se difícil, neste contexto, apresentar todos tópicos de aplicação da espectroscopia Raman.

As inovações técnicas que surgem a cada dia ampliam continuamente os campos de pesquisas e aplicações. A introdução de microcomputadores e dos detetores multicanais de alta sensibilidade, são exemplos destas inovações.

7.1 Química Inorgânica

A espectroscopia vibracional Raman e infravermelho é extensivamente utilizada em química inorgânica [1, 2, 3, 4] com dois objetivos principais: primeiro, identificação e caracterização espectroscópica de espécies iônicas ou moleculares; segundo, a determinação da configuração espacial destas espécies.

Um dos primeiros exemplos clássicos do uso de espectroscopia Raman na identificação de espécie molecular se refere ao íon de Hg(I) [5]. O espectro Raman de solução aquosa de nitrato de mercúrio (I) apresentou, em adição

às bandas características do íon nitrato, uma banda em 169 cm^{-1} que foi atribuída à vibração de estiramento do íon $(Hg-Hg)^{2+}$. Esta foi a primeira constatação de uma frequência de estiramento metal-metal. Posteriormente, outros estudos envolvendo a vibração de estiramento Hg−Hg foram realizados [6]. Nos estudos de ligações metal-metal a espectroscopia Raman tem sido uma técnica valiosa.

A análise dos resultados obtidos com a espectroscopia vibracional deve ser muito cautelosa, para evitar conclusões errôneas. Uma análise deste tipo é ilustrada no exemplo da investigação estrutural do éter dissilícico $(SiH_3)_2O$. As vibrações desta molécula podem ser separadas em dois grupos, um associado ao estiramento das ligações Si−H e respectivas deformações angulares e outro associado ao esqueleto Si−O−Si, que se situam em regiões bem distintas de frequências; portanto, não existirá acoplamento significante entre as vibrações dos dois grupos. As vibrações do esqueleto podem ser consideradas como aquelas de uma espécie triatômica Si−O−Si. Se esta fosse linear, o espectro Raman apresentaria uma única banda associada com o modo de estiramento simétrico Si−O, e o espectro infravermelho apresentaria duas bandas associadas com os modos de estiramento antissimétrico e de deformação angular, sem coincidência com a frequência Raman. Se a espécie fosse não linear, seriam três bandas, com coincidência nos espectros Raman e infravermelho.

O primeiro estudo desta amostra indicava que o esqueleto era linear, pois apenas uma banda (606 cm^{-1}) fora observada no Raman, sem coincidência no espectro infravermelho. Esta conclusão discordava dos resultados de difração de elétrons, que atribuía uma estrutura não linear, com ângulo Si−O−Si de $\sim 141^{\circ}$.

Posterior estudo Raman [7] de uma mistura 1:1 de $(SiH_3)_2\,{}^{18}O$ e $(SiH_3)_2\,{}^{16}O$ foi realizado. Se o esqueleto fosse linear, a frequência do modo de estiramento simétrico (ν_1) não seria afetada pela substituição isotópica do átomo de oxigênio central, mas se o esqueleto fosse angular, a frequência (ν_1) seria deslocada de um valor menor. Embora o espectro Raman da mistura não mostrasse duas bandas distintas bem resolvidas, um alargamento da banda (ν_1) , do lado de frequências menores, foi observado; da extensão deste alargamento f oi estimada a existência de um deslocamento de frequência isotópica de 3 cm^{-1} a 4 cm^{-1} , mostrando indiscutivelmente que o esqueleto Si−O−Si é não linear. Este exemplo ilustra o perigo de obter conclusões baseadas em ausência de bandas num espectro vibracional.

Como exemplo de problemas estruturais podemos mencionar o dos íons $(BiI_4)^-$ e s $(BiI_6)^{3-}$, que em solução de acetona apresentam coloração vermelho escuro. O estudo Raman evidenciou a simetria C_{2v} para o primeiro íon e O_h para o segundo íon [8].

A determinação de configurações de complexos exige, frequentemente, o uso das duas técnicas vibracionais. No exemplo do íon pentacianocobaltato(II): $K_6[Co(CN)_5-L-Co(CN)_5]\cdot nH_2O$, hidratado ou anidro, onde L é $H_2C{=}CH_2$, se a configuração for trans seria esperada uma banda Raman e nenhuma no infravermelho. Para o composto hidratado com ${}^2H_2O$ havia sido observado no infravermelho uma banda em 1621 cm^{-1}, erroneamente atribuída à vibração de estiramento C=C. No espectro do composto anidro não se observou a banda em 1621 cm^{-1} no infravermelho, confirmando a configuração trans para o complexo. Provavelmente a presença dessa banda no infravermelho deve ter ocorrido por substituição incompleta da água de hidratação pelo ${}^2H_2O$.

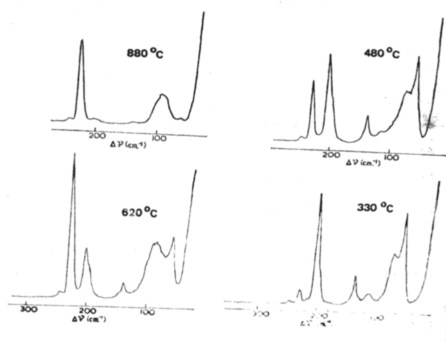


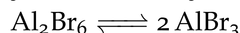
Figura 7.1.1:

A determinação estrutural de carbonil metais usando as técnicas vibracionais Raman e infravermelho constitui um interessante campo de investigação. Podemos mencionar os compostos do tipo $LZnFe(CO)_4$ (L=dien, trien, tn, s-diMeen, Meen e $(NH_3)_3$), que foram investigados por espectroscopia Raman e infravermelho [10, 11], juntamente com outras espécies, $CdFe(CO)_4$ e $HgFe(CO)_4$, em fase sólida. Constatou-se que a estrutura dos complexos depende da amina empregada, concluindo-se que os complexos com L=dien, trien, $(NH_3)_3$ e en_3 são monômeros com simetria de uma bipirâmide trigonal, C_{3v}, ao redor do átomo de ferro, com o grupo zinco-amina em uma posição axial. Os complexos restantes (L=Meen, tn, s-diMeen) são dímeros com simetria octaédrica ao redor do átomo de ferro, D_{2h}. Quanto aos complexos $CdFe(CO)_4$ e $HgFe(CO)_4$ constatou-se que são dímeros com centro de simetria e configuração octaédrica ao redor do átomo de ferro.

Haletos e pseudo-haletos dos elementos podem apresentar estereoquímica e número de coordenação diferentes, dependendo do estado físico ou das condições de pressão e temperatura. Como exemplo da dependência da estereoquímica com o estado físico podemos citar o do íon $Mo(CN)_8^{4-}$ [12]. Os espectros Raman mostraram que em solução a estrutura era D_{4d}, enquanto que no sólido a estrutura determinada por difração de raios X era D_{2d}.

Um caso interessante de mudança de número de coordenação, que ocorre devido ao deslocamento do equilíbrio com a temperatura, é o do brometo de alumínio [13]. Os espectros Raman a 880°C é consistente com a existência é consistente com a existência do monômero $AlBr_3$. A temperaturas abaixo desta, os espectros Raman mostram que existe um aumento na quantidade da espécie dímera Al_2Br_6 com a diminuição da temperatura, como é mostrado na figura 7.1.1.

Usando-se a intensidade da banda em $228\,cm^{-1}$ como medida da concentração de $AlBr_3$ e a intensidade da banda em $203\,cm^{-1}$ como medida da concentração de Al_2Br_6 foi possível calcular a constante de equilíbrio para a reação de dissociação



$Al_2Br_6 \rightleftharpoons 2\,AlBr_3$

e daí a entalpia de dissociação.

o estudo por espectroscopia Raman da molécula dímera I_2Cl_6 [14] mostrou que no estudo sólido a estrutura é planar, enquanto que Al_2Br_6 apresenta

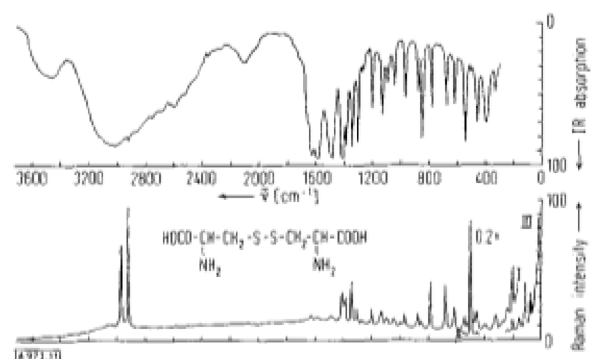


Figura 7.2.1: Espectros infravermelho e Raman da l-cistina

estrutura não planar.

A determinação estrutural do íon pentaciononiquelato(II) em solução aquosa [15] obtida por espectroscopia Raman evidenciou, pela análise das frequências de estiramento CN, a estrutura de bipirâmide trigonal, D_{3h}, contrariando resultado anterior obtido no infravermelho, por outros autores, que sugeria estrutura pirâmide tetragonal de simetria C_{4v}.

7.2 Química Orgânica

A principal aplicação da espectroscopia vibracional à Química Orgânica, onde moléculas relativamente grandes são envolvidas, é na identificação dos aspectos estruturais ou dos grupos característicos. O conjunto dos espectros Raman e infravermelho resulta num conhecimento muito mais completo possibilitando a solução de problemas estruturais em casos onde apenas a espectroscopia no infravermelho seria insuficiente. Os exemplos a seguir evidenciam esta necessidade de se usar as duas técnicas vibracionais.

A figura 7.2.1 mostra os espectros infravermelho e Raman da l-cistina [16].

O espectro infravermelho, na região de $3000\,\text{cm}^{-1}$, é dominado por uma banda muito larga devida às vibrações de estiramento do grupo NH_3^+ e de estiramento antissimétrico do grupo carboxilato CO_2^- dão origem, no infravermelho, a duas bandas fortes na região de $1600\,\text{cm}^{-1}$, também ativas no Raman, embora muito fracas. Tanto no infravermelho como no Raman há uma banda forte em $1410\,\text{cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento simétrico do grupo carboxilato. Entretanto, a vibração de estiramento −S−S− dá origem a uma banda Raman forte em $497\,\text{cm}^{-1}$ que quase não se observa no infravermelho.

Frequências e intensidades relativas de grupos característicos em compostos orgânicos, Raman e infravermelho, encontram-se tabeladas na literatura [17, 18].

Em particular, para os grupos =C=C=, −C≡C−, −N=N− e −S−S− a espectroscopia Raman é muito mais informativa do que a infravermelho.

Numa molécula com centro de simetria nestes grupos, estas vibrações serão ativas somente no Raman; em moléculas onde esta simetria é formalmente ausente, a situação pode ser tão próxima à simétrica que estas bandas serão

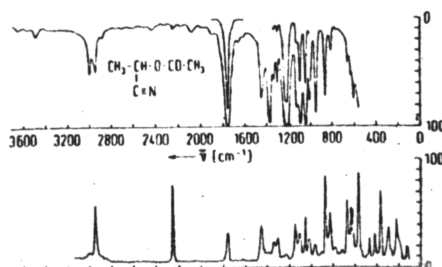


Figura 7.2.2:

extremamente fracas no infravermelho. Se estas vibrações aparecem fortes em ambos espectros, isto constituirá evidência de uma estrutura não centrossimétrica. O acoplamento destes modos vibracionais com outros pode fornecer informações valiosas sobre o ambiente estrutural do grupo, através do deslocamento das frequências.

Como exemplo de caso de centro de simetria podemos citar o dimetilacetileno ($CH_3C{\equiv}CCH_3$), onde nenhuma banda é observada no infravermelho na região de frequência de estiramento $-C{\equiv}C-$, que contudo é ativa no Raman. No metilacetileno ($CH_3C{\equiv}CH$) este modo é ativo no Raman e infravermelho em $2150\,cm^{-1}$.

A análise de espectros obtidos apenas com o uso de uma das técnicas da espectroscopia vibracional pode conduzir a conclusões errôneas ou incompletas. Por exemplo, a 2-acetoxipropionitrila, cujos espectros Raman e infravermelho são mostrados na figura 7.2.2, não apresenta no infravermelho banda de absorção característica do grupo $-C{\equiv}N-$, observada no Raman como uma banda forte em $2250\,cm^{-1}$, embora o grupo polar $-C{\equiv}N-$ tenha normalmente absorção característica forte. Nesta molécula, o caráter eletronegativo do substituinte acetoxi sobre o átomo de carbono adjacente ao grupo $-C{\equiv}N-$ reduz a magnitude da variação do momento dipolar de vibração $-C{\equiv}N-$, tornando muito fraca a absorção no infravermelho, de modo a não ser observada.

A variação de conformação com a temperatura, que ocorre em muitos compostos orgânicos, pode ser estudada pela espectroscopia Raman e infravermelho. Como exemplo, fumarato de metila, figura 7.2.3, foi investigado com o uso destas duas técnicas no intervalo de temperatura $12 - 390\,K$, evidenciando-se a conformação trans-trans, simetria C_{2h}, no estado sólido e a conformação trans-cis, simetria C_S, na fase líquida (fundido ou solução em CCl_4[19].

Atualmente, com o uso de instrumentos computadorizados e utilização de arquivos de espectros a caracterização de compostos torna-se rápida, fazendo-se uso de parâmetros como: frequência, intensidade, forma de banda, grau de depolarização etc.

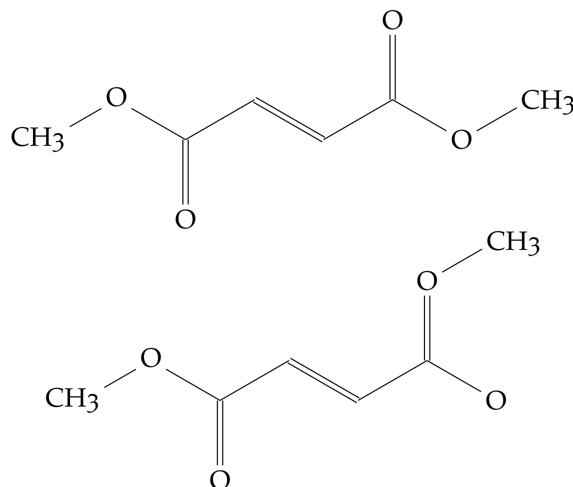


Figura 7.2.3:

7.3 Polímeros Sintéticos

O estudo intensivo e detalhado de espectros Raman de polímeros sintéticos foi iniciado por volta de 1967 e hoje é uma das técnicas mais empregadas para caracterizar estes materiais [20, 21, 22].

O poliestireno foi o primeiro polímero a ser estudado com esta técnica, em 1932, e o polimetilmetacrilato (PMMA) foi o segundo, em 1949. Até o advento do laser menos de doze polímeros tinham sido estudados pela espectroscopia Raman.

Grupos funcionais que dão origem a bandas Raman fortes podem ser usados para determinar a estrutura e para análises quantitativas.

Assim, servem de base para investigações Raman de polímeros sintéticos: o tipo de insaturação existente na cadeia polimérica, a análise de grupos terminais por meio da banda de estiramento C=C vinílica e as bandas intensas dos grupos tiois, sulfetos e dissulfetos de anéis aromáticos incorporados em polímeros.

Diferindo do infravermelho, onde a intensidade é logaritmicamente proporcional à concentração da amostra, a intensidade de uma banda Raman é linear com a concentração. Para estudos em solução, uma quantidade conhecida de um padrão interno pode ser adicionada para calcular a concentração do material em estudo. Quando possível, é conveniente escolher uma banda Raman da própria amostra como padrão interno. Desta forma podem ser realizados estudos quantitativos.

Consideremos, como exemplo, o copolímero constituído de cloreto de vinila e cloreto de vinilideno;sendo a frequência da banda de estiramento antissimétrico CH_2, em $2926\,cm^{-1}$, comum aos dois monômeros ela pode ser considerada como padrão interno. Dividindo-se a intensidade da banda em $2906\,cm^{-1}$, característica do poli(cloreto de vinila), pela intensidade da banda em $2926\,cm^{-1}$ obtém-se a quantidade desse monômero presente. A figura 7.3.1 mostra uma relação linear a 100% de cloreto de vinila, usando dados da espectroscopia Raman. A composição pode ser obtida com precisão de 2%.

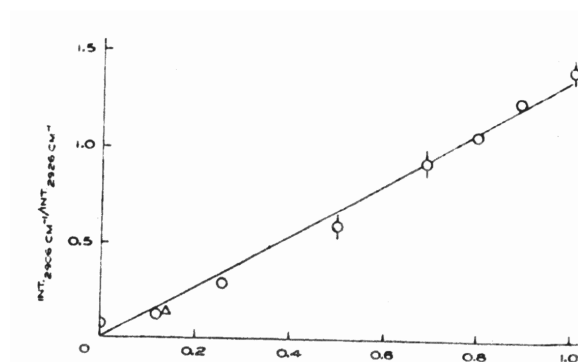


Figura 7.3.1:

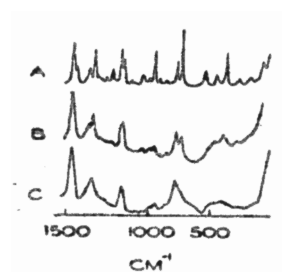


Figura 7.3.2:

A quantidade de poliestireno em náilon tem sido determinada através da razão de intensidades da banda de pulsação do anel fenílico, em 1003 cm^{-1}, e da banda de deformação de ângulo do metileno, em 1444 cm^{-1}. Existe uma relação linear na faixa de concentração de poliestireno entre 0 e 15%.

O espectro Raman do polietileno tereftalato (PET) é sensível à cristalinidade da amostra. Este polímero apresenta grande intervalo de cristalinidade, ou seja,, de estado completamente amorfo a 60% de cristalinidade. Monofilamentos e filmes comercialmente produzidos por fusão são amorfos e a cristalinidade se obtém por estiramento e recozimento. A espectroscopia Raman permite determinar a porcentagem de cristalinidade, pois algumas bandas espectrais associadas com o grupo éster são muito sensíveis à cristalinidade.

Outra informação importante que o Raman possibilita refere-se à taxa do polímero (mudanças na estereorregularidade), que conduz à variação do espectro Raman. Amostras com massa molecular da ordem de 10^5 apresentam espectros diferentes, de acordo com o grau de estereorregularidade que a molécula possui, como mostra a figura 7.3.2.

O espectro A é o de um laminado orientado e recozido de polipropileno isotático altamente cristalino (~ 20%); observa-se uma série de bandas bem finas. Polipropileno isostático de menor cristalinidade (~ 60%) apresentam bandas mais largas, como mostra o espectro B. A resolução espectral é diminuída quando polipropileno atático de baixa cristalinidade é examinado, espectro C.

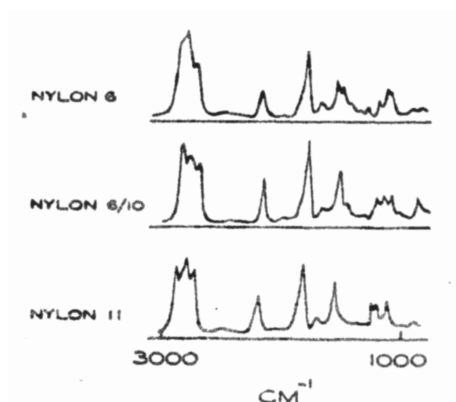


Figura 7.3.3:

O espectro infravermelho permite verificar se uma dada amostra é um náilon, pela presença de bandas características de poliamida, mas distinguir um náilon de outro é uma tarefa difícil, pois o espectro infravermelho é dominado pelas bandas do grupo amida. Contudo, as bandas fortes no espectro Raman de vários náilons são devidas ao esqueleto das sequências metilênicas, permitindo sua fácil diferenciação, como se observa na figura 7.3.3.

Em contraste com o infravermelho, nenhuma preparação de amostra é necessária no Raman. Excetuando a distinção entre náilon 6 e náilon 6/6, pode-se distinguir entre náilon 6, 11, 12, 6/6, 6/10 e 6/12. Entretanto, o espectro infravermelho do náilon 6 e 6/6 são suficientemente diferentes para permitir suas identificações.

Vibrações de estiramento do esqueleto carbono-carbono dão origem a bandas fortes no Raman. As variações conformacionais afetam as frequências destes modos, que são altamente acoplados, e qualquer variação na conformação alterará o acoplamento. Diferenças entre as atividades dos modos no Raman e no infravermelho permitem diferenciar entre as estruturas planas e em hélice.

7.4 Moléculas Biológicas

As proteínas e seus componentes são exemplos da aplicação da espectroscopia Raman a biomoléculas. O primeiro espectro Raman de uma proteína, a lisozima, foi obtido em 1958, por Grafinkel e Edsall [23], utilizando lâmpada de mercúrio como fonte de excitação. O uso intensivo da técnica Raman foi iniciado na década de 70, com a utilização do laser contínuo a gás e o aperfeiçoamento global da instrumentação.

O espectro Raman normal de uma proteína consiste das contribuições dos modos vibracionais de várias cadeias laterais dos resíduos de aminoácidos juntamente com os modos do esqueleto peptídico. Estes modos vibracionais fornecem informações estruturais, como a conformação média do esqueleto polipeptídico, a convizinhança de algumas cadeias laterais (particularmente aquelas da tirosina, do triptofano e da metionina) e a conformação das pontes

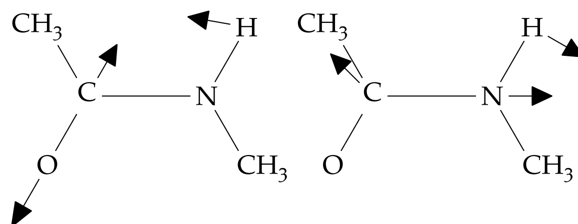


Figura 7.4.1: Amidas (I) e (III)

Conformação	Amida I cm^{-1}	Amida III cm^{-1}
α–hélice	1465-1660	1265-1300
folhas-β	1665-1680	1230-1240
ao acaso	1660-1670	1240-1260

Tabela 7.1:

dissulfetos existentes na proteína [4, 24, 25, 26, 27].

Dentre os modos do esqueleto peptídico destacam-se os modos da amida I e amida III, largamente usados para caracterizar a estrutura secundária da cadeia polipeptídica.

A amida I é praticamente caracterizada pelo modo de estiramento C=O, enquanto que a amida III apresenta grande contribuição da vibração de deformação C−N. Estes modos são representados na figura 7.4.1, onde I e III correspondem, respectivamente, a amida I e amida III.

Na Tabela 7.1 é mostrado intervalo em que aparecem as frequências Raman dos modos ν(C=O) da amida I e σ(NH) da amida III, para as proteínas contendo estruturas secundárias em α–hélice, folhas-β e ao acaso.

Estes intervalos espectrais característicos das amidas I e III resultaram de estudos Raman detalhados sobre polipeptídeos modelos, homopolipeptídeos e proteínas de conformação bem conhecida, onde se verificou a correlação entre frequência e estrutura.

Uma banda intensa na região de $900 - 1000\,cm^{-1}$, atribuída ao estiramento $C_{\alpha-C-N}$, também é sensível à conformação.

Proteínas contendo ligação dissulfeto, CCSSCC, apresentam banda Raman característica, relativamente intensa, na região $500 - 550\,cm^{-1}$, atribuída ao modo de estiramento −S−S−. Existe uma correlação entre esta frequência e a conformação. Assim, frequências de ν(S−S) em 510, 525 e 540 cm^{-1} são esperadas quando os dois sítios trans em relação aos átomos de enxofre são ocupados, respectivamente, por: 2 átomos de hidrogênio, um hidrogênio e um carbono, ou 2 átomos de carbono.

Os grupos cistina e metionina, em proteínas, dão origem a vibrações de estiramento C−S na região de $600 - 750\,cm^{-1}$.

Cadeias laterais de cisteínas não envolvidas em pontes dissulfetos estão usualmente na forma reduzida −SH(tiol). Poucas proteínas apresentam bandas de estiramento −SH, exceto uma proteína do cristalino do olho e alguns vírus.

A razão das intensidades das vibrações do anel de tirosina, em 850 e

830 cm^{-1}, reflete a natureza das tirosinas enterradas ou expostas. Se o grupo OH for fortemente ligado a um receptor negativo a razão será próxima de $0,3$; se o grupo OH forma ligação de hidrogênio moderada com H_2O a razão será próxima de $1,25$; se o OH participa como um aceptor de ligação de hidrogênio a razão será ca. $2,5$.

Uma banda fina em 1361 cm^{-1} tem sido sugerida como indicador de resíduos de triptofano enterrado. Assim a presença ou ausência desta banda no espectro de uma proteína contendo triptofano indica se este está enterrado ou exposto.

Vários trabalhos envolvendo espectroscopia Raman de diferentes neurotoxinas e cardiotoxinas são encontrados na literatura [28, 29, 30, 31] e as informações obtidas tem sido de fundamental importância, tanto do ponto de vista estrutural como do conhecimento da relação entre a estrutura e a toxina da proteína.

O uso de espectrômetros acoplados a microcomputador permite a obtenção de espectros Raman diferencial, com medida muito precisa do deslocamento de frequência. Isto permite acompanhar a variação espectral devido a mudança conformacional com a temperatura, pH da solução e força iônica, ou fazer comparação entre espectros de proteína nativa e desnaturada, de espectros de sólido e em solução etc.

Uma grande contribuição ao estudo de moléculas biológicas adveio da utilização do efeito Raman ressonante quando estas moléculas apresentam grupos cromóforos. É o caso do $\beta -$caroteno, da rodopsina e das hemoproteínas, por exemplo (V. cap. 6.1).

7.5 Moléculas Isoladas em Matrizes

A técnica de isolamento em matrizes de gases inertes, a baixas temperaturas, permite o estudo espectroscópico de moléculas reativas, radicais e espécies normalmente instáveis.

A técnica consiste em aprisionar a molécula a ser estudada em um grande excesso de um gás inerte, pela rápida condensação da mistura sobre uma superfície resfriada, de modo que o diluente forme uma matriz rígida. A temperaturas suficientemente baixas a difusão do soluto é impedida e espécies reativas podem ser estabilizadas. Os gases nobres (especialmente argônio) e nitrogênio são os diluentes mais amplamente utilizados para formação de matrizes.

Esta técnica é excelente para estudo de pontes de hidrogênio. É difícil estudar a autoassociação em fase gasosa, devido à superposição das estruturas rotacionais das bandas do monômero e a pequena concentração de dímeros ou multímeros. Em fase condensada, a grande largura das bandas dos modos associados por ponte tornam impossível a identificação de multímeros de diferentes tamanhos. Em matrizes à baixas temperaturas (4 a 20K) a pequena largura das bandas permite que as diferentes espécies sejam resolvidas e identificadas, a partir da dependência d suas intensidades como função da concentração.

No infravermelho esta técnica vem sendo utilizada desde a década de 50, mas no Raman seu uso só começou na década de 70 [32, 33].

Estudos vibracionais do sistema Xe/Cl[34] ilustrará uma aplicação desta técnica. Uma mistura de Xe e Cl na proporção 25 : 1 foi submetida a uma descarga de micro-ondas e condensada num dedo frio a 20K. O espectro Raman foi obtido a 4,2K, apresentando apenas duas bandas fortes no intervalo de 60 a 650 cm^{-1}, uma em 253 cm^{-1} e outra em 543 cm^{-1}, esta última com uma estrutura resolvida. O espectro de uma matriz idêntica, mas sem ser submetida à descarga de micro-onda, apresentou apenas a banda em 543 cm^{-1}. Da comparação dos dois espectros conclui-se que a banda em 543 cm^{-1} era devida ao estiramento da molécula de cloro livre, com estrutura devida às espécies isotópicas e a banda em 253 cm^{-1}, da amostra submetida à descarga, era devida à molécula $XeCl_2$, estiramento simétrico ν(Xe-Cl).

O espectro infravermelho da matriz similar apresentou uma banda forte em 313 cm^{-1}, atribuída ao estiramento antissimétrico Xe–Cl. A análise vibracional sugere estrutura centro simétrica linear para a molécula $XeCl_2$.

O monômero $AlCl_3$ tem despertado o interesse dos espectroscopistas pela discordância quanto à atribuição das frequências de estiramento Al–Cl, que aparecem superpostas às frequências de estiramento Al–Cl do dímero. Em vista disso realizaram estudos vibracionais de Al_2Cl_6 em matrizes de Ar e N_2 [35]. O dímero apresenta estrutura não planar, D_{2h}. Os espectros apresentaram 8 bandas no Raman e 7 no infravermelho, na região de estiramento Al–Cl, com informações detalhadas das espécies isotópicas correspondentes à abundância natural do cloro. Estes dados permitiram a atribuição inequívoca dos modos de estiramento Al–Cl.

O considerável interesse nas propriedades dos gases de sulfatos de metais alcalinos em estudos de corrosão por chamas motivou a investigação destes sulfatos em matrizes.

Atkins e Gingerich [36] obtiveram os espectros de K_2SO_4 e Na_2SO_4 isolados em matrizes de Ar ou N_2, à 12K. Os sulfatos cristalinos foram aquecidos a temperatura pouco abaixo do ponto de fusão e o vapor arrastado por uma corrente de Ar ou N_2 condensando numa placa resfriada. A análise dos espectros Raman e infravermelho evidenciou estrutura de simetria D_{2d} para estas moléculas. Com o aquecimento da matriz observaram a formação de agregados. O conhecimento exato da estrutura e das frequências vibracionais destas moléculas servem de base para a obtenção de funções térmicas confiáveis, necessárias para o cálculo de suas concentrações em sistemas relacionados à combustão de carvão.

A obtenção de espectros Raman de matrizes não é um problema tão simples. A baixa concentração da amostra torna necessário o uso de potência alta do laser; isto associado ao longo tempo para obtenção do espectro acaba causando aumento de temperatura da matriz com consequente "amolecimento" da mesma e difusão da amostra. Este problema que ocorre com os instrumentos convencionais de varredura do espectro é, atualmente, solucionado com o uso de detetores multicanal, que permitem a obtenção do espectro completo em tempo da ordem de minutos.

Referências Bibliográficas

[1] NAKAMOTO, Kazuo et al. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley, 1977. 7.1

[2] ADAMS, David Michael. Metal-ligand and related vibrations. 1968. 7.1

[3] BRAME, Edward Grant; GRASSELLI, Jeanette G. Infrared and Raman spectroscopy. Marcel Dekker, 1976. 7.1

[4] CLARK, Robin Jon Hawes; HESTER, Ronald E. (Ed.). Advances in infrared and Raman spectroscopy. Heyden, 1983. 7.1, 7.4

[5] WOODWARD, Leonard A. LXXVI. Raman effect and the complexity of the mercurous and thallous ions. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, v. 18, n. 121, p. 823-827, 1934. 7.1

[6] H. Stammreich, T.Teixeira Sans; Journal of Molecular Structure, Volume 1, Issue 1, October 1967, Pages 55-60 7.1

[7] McKean, T. (1959). Woodward. In Proc. Chem. Soc (Vol. 321). 7.1

[8] SPRAGG, R. A.; STAMMREICH, H.; KAWANO, Y. Raman spectra and structure of bismuth iodide complexes. Journal of Molecular Structure, v. 3, n. 4-5, p. 305-309, 1969. 7.1

[9] SANTOS, P. S.; KAWAI, K.; SALA, O. Vibrational spectra of some acetylenic derivatives of the pentacyanocobaltate (II) ion. Inorganica Chimica Acta, v. 22, p. 155-159, 1977.

[10] Mauro, A. E., Hase, Y., & Sala, O. (1979). Metal carbonyls with zinc iron bond: synthesis and vibrational spectra. Journal of Molecular Structure, 51, 9-16. 7.1

[11] Mauro, A. E., Sala, O., & Hase, Y. (1978). Vibrational spectra and analyses of $MFe(CO)_4$ (M= Cd, Hg). Journal of Molecular Structure, 48(2), 199-204. 7.1

[12] Stammreich, H. T., & Sala, O. (1960). Ramanspektrum und Struktur des Ions $[Mo(CN)_8]^{4-}$. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 64(5), 741-746. 7.1

[13] BEATTIE, I. R.; HORDER, J. R. Gas-phase Raman spectroscopy of the trihalides of aluminium, gallium, and indium. The Raman spectra of solid and liquid indium trichloride and tribromide. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, p. 2655-2659, 1969. 7.1

[14] Stammreich, H., & Kawano, Y. (1968). The Raman spectrum of solid iodine trichloride. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 24(7), 899-904. 7.1

[15] Spragg, R. A., Stammreich, H., & Kawano, Y. (1970). The structure of the pentacyanonickelate (ii) ion in aqueous solution: the raman spectrum in the cyanide stretching region. Journal of Molecular Structure, 5(5), 359-362. 7.1

[16] Schrader, B. (1973). Chemical applications of Raman spectroscopy. Angewandte Chemie International Edition, 12(11), 884-908. 7.2

[17] LAMBERT, A., Shurvell, H. F., Verbit, L., Cooks, R. G., & Stout, G. H. 1. 1976. Organic structural analysis. 7.2

[18] Dollish, F. R., Fateley, W. G., & Bentley, F. F. (1974). Characteristic Raman frequencies of organic compounds. Wiley. 7.2

[19] Téllez, C., Knudsen, R., & Sala, O. (1980). Vibrational spectra of the trans-trans and trans-cis conformers of dimethyl fumarate. Journal of Molecular Structure, 67, 189-198. 7.2

[20] FREEMAN, Stanley K. Applications of laser Raman spectroscopy. 1974. 7.3

[21] SIESLER, Heinz Wilhelm; HOLLAND-MORITZ, Kurt. Infrared and Raman spectroscopy of polymers. M. Dekker, 1980. 7.3

[22] Gilson, T. R., & Hendra, P. J. (1970). Laser Raman spectroscopy: a survey of interest primarily to chemists, and containing a comprehensive discussion of experiments on crystals. John Wiley & Sons. 7.3

[23] Garfinkel, D., & Edsall, J. T. (1958). Raman spectra of amino acids and related compounds. VIII. Raman and infrared spectra of imidazole, 4-methylimidazole and histidine1-3. Journal of the American Chemical Society, 80(15), 3807-3812. 7.4

[24] Carey, P. (2012). Biochemical applications of Raman and resonance Raman spectroscopes. Elsevier. 7.4

[25] Theophanides, T. (Ed.). (2012). Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Molecules: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute held at Athens, Greece, August 22–31, 1978 (Vol. 43). Springer Science & Business Media. 7.4

[26] Tu, A. T. (1982). Raman spectroscopy in biology: principles and applications. John Wiley & Sons. 7.4

[27] Parker, F. S. (1983). Applications of infrared, Raman, and resonance Raman spectroscopy in biochemistry. Springer Science & Business Media. 7.4

[28] Kawano, Y., Laure, C. J., & Giglio, J. (1982). Laser Raman study on crotamine. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology, 705(1), 20-25. 7.4

[29] Hseu, T. H., Chang, H., Hwang, D. M., & Yang, C. C. (1978). Laser Raman studies on cobrotoxin. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure, 537(2), 284-292. 7.4

[30] Takamatsu, T., Harada, I., Shimanouchi, T., Ohta, M., & Hayashi, K. (1976). Raman spectrum of toxin B in relation to structure and toxicity. FEBS letters, 72(2), 291-294. 7.4

[31] Yu, N. T., Jo, B. H., & O'shea, D. C. (1973). Laser Raman scattering of cobramine B, a basic protein from cobra venom. Archives of biochemistry and biophysics, 156(1), 71-76. 7.4

[32] Hallam, H. E. (Ed.). (1973). Vibrational spectroscopy of trapped species: infrared and raman studies of matrix-isolated molecules, radicals and ions. Wiley-Interscience. 7.5

[33] Barnes, A., Orville-Thomas, W. J., Gaufrès, R., & Müller, A. (Eds.). (2012). Matrix isolation spectroscopy (Vol. 76). Springer Science & Business Media. 7.5

[34] Boal, D., & Ozin, G. A. (1971). Matrix Isolation Laser Raman Spectroscopy: The Raman Spectrum and Molecular Structure of Xenon Dichloride. Spectroscopy Letters, 4(3-4), 43-46. 7.5

[35] Tranquille, M., & Fouassier, M. (1980). Vibrational spectra of matrix isolated Al 2 Cl 6. Isotopic fine structure and valence force field. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 76, 26-41. 7.5

[36] Atkins, R. M., & Gingerich, K. A. (1978). Matrix isolation IR and Raman studies of the molecules Na2SO4 and K2SO4. Chemical Physics Letters, 53(2), 347-349.

Índice Remissivo